

## Tesis de Posgrado

# Difusión de impurezas en Zr

Hojvat de Tendler, Ruth

1974

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Hojvat de Tendler, Ruth. (1974). Difusión de impurezas en Zr. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1523\\_HojvatdeTendler.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1523_HojvatdeTendler.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Hojvat de Tendler, Ruth. "Difusión de impurezas en Zr". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1974.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1523\\_HojvatdeTendler.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1523_HojvatdeTendler.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DIFUSION DE IMPUREZAS EN Zr

Ruth Hojvat de Tendler

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE  
DOCTOR EN QUIMICA  
Orientación Química-Física

1974

1523

777 777

Director de Tesis:

Dr. C. F. Varotto

*A la memoria de mi padre,*  
*Carlos Hojvat*

## AGRADECIMIENTOS

### AGRADEZCO:

A las autoridades de la Comisión Nacional de Energía Atómica, de la ex-Gerencia de Tecnología y del Departamento de Metalurgia de esa CNEA, el haber permitido la realización de este trabajo en los Laboratorios del Departamento de Metalurgia.

Al Director de Tesis, Doctor C.F.Varotto, el privilegio de su guía y enseñanza.

A la Doctora Stella M. de De Micheli la incansable y luminosa comprensión y estímulo.

A los Doctores Dora F. de Pedraza y José Abriata la fecunda contribución a la interpretación de los resultados.

Al Doctor A.D. Le Claire el vital impulso emanado de su discusión y crítica.

Al Licenciado E.Santos las numerosas discusiones y el cordial apoyo en el trabajo experimental.

A mi madre su solidaridad, a mi esposo su ejemplar compañerismo, a mis hijos la alegría y esperanza.

A todos mis compañeros de trabajo, pero muy especialmente a E.Zuzek, Delia Arias, F. Dymont, A. Marajofsky y David Banchik, el constante aporte de conocimientos e ideas.

Su inapreciable contribución: a la Señorita Susana Bermúdez por la realización del trabajo metalográfico y a los técnicos, Señores Piroli y Papalia por la construcción de todos los dispositivos de cuarzo.

## P R E F A C I O

Una parte sustancial del presente trabajo consiste en una serie de mediciones sistemáticas de coeficientes de difusión de impurezas en Circonio. Como consecuencia se ha logrado realizar, a nuestro entender, un aporte a la teoría fenomenológica de formación de aleaciones intersticiales y a través de la misma una contribución a la teoría fenomenológica de la solubilidad sustitucional.

Debemos remarcar que la teoría fenomenológica para la formación de soluciones metálicas tiene aún hoy en las reglas de Hume-Rothery su pilar básico (Hume-Rothery et al, 1954). Como contrapartida no existe actualmente ninguna explicación a partir de primeros principios de las reglas que controlan la formación de soluciones metálicas. Esto ha sido considerado por Philips (Philips, 1972) uno de los problemas básicos fundamentales situado en la actual frontera de la física del sólido.

Por lo tanto, las proposiciones fenomenológicas que se hacen en el Capítulo V (Discusión General y Conclusiones) son, a nuestro entender, una contribución más en el largo camino que queda por recorrer para resolver ese problema.

# I N D I C E

## PREFACIO

CAPITULO	I - AUTODIFUSION EN METALES PUROS. AUTODIFUSION EN Zr.....	1
	I.1 Autodifusión en metales normales .....	1
	I.2 Autodifusión en metales anómalos .....	4
	I.3 Autodifusión en Zr- $\beta$ .....	6
	I.4 Autodifusión en los metales anómalos Ti, Zr y Hf, en la fase $\alpha$ (h.c.p.) .....	8
	I.5 Relación semi-empírica de Gibbs .....	9
 CAPITULO	 II - MECANISMO DISOCIATIVO DE DIFUSION DE IMPUREZAS Y CONDICIO- NES PARA LA FORMACION DE SOLUCIONES INTERSTICIALES O DISO- CIATIVAS EN SISTEMAS INTEGRAMENTE METALICOS .....	 16
	II.1 Mecanismo dissociativo de difusión de impurezas .....	16
	II.2 Condiciones para la formación de soluciones intersti- ciales o dissociativas en sistemas íntegramente metáli- cos .....	18
	II.3 Aplicación al Zr. Objeto del presente trabajo .....	20
 CAPITULO	 III - TECNICAS EXPERIMENTALES .....	 25
	III.1 Difusión en Volumen - Análisis del método .....	25
	III.2 Difusión en límite de grano - Análisis del método ...	27
	III.3 Preparación de las muestras .....	28
	III.3.1 Barras originales. Pureza. Corte y dimensiones ...	28
	III.3.2 Recocidos de estabilización en Zr- $\alpha$ .....	29
	III.3.3 Preparación de los pares de difusión. Estabiliza- ción de muestras de Circonio en fase $\beta$ . Recocidos de difusión .....	32
	a) Heterodifusión de trazadores no-volátiles en Zr- $\alpha$ .....	32
	b) Heterodifusión de trazadores volátiles en Zr- $\alpha$ .	34
	c) Heterodifusión en Zr- $\beta$ .....	37

c.1) Trazadores no-volátiles .....	37
c.2) Trazadores volátiles .....	39
d) Hornos empleados y medición de temperaturas ...	41
III.4 Obtención de los perfiles de concentración .....	42
III.5 Autoradiografías .....	42
III.6 Metalografías .....	43
III.7 Error experimental .....	44
 CAPITULO IV - RESULTADOS Y DISCUSION .....	 45
IV.1 Difusión de $\text{Cr}^{51}$ y $\text{Mn}^{54}$ en Zr .....	45
IV.1.a. Difusión de $\text{Cr}^{51}$ en Zr- $\alpha$ .....	45
IV.1.b. Difusión de $\text{Mn}^{54}$ en Zr- $\alpha$ .....	48
IV.1.c. Difusión de $\text{Cr}^{51}$ y $\text{Mn}^{54}$ en Zr- $\beta$ .....	50
IV.1.d. Discusión .....	54
IV.2 Difusión de Ag en Zr .....	57
IV.2.a. Difusión de Ag en Zr- $\alpha$ . Resultados .....	57
IV.2.b. Difusión de Ag en Zr- $\beta$ . Resultados .....	59
IV.2.c. Difusión de $\text{Ag}^{110}$ en Zr. Discusión .....	60
IV.3 Difusión de $\text{Zn}^{65}$ en Zr .....	66
IV.3.a. Difusión de $\text{Zn}^{65}$ en Zr- $\alpha$ .....	66
IV.3.b. Difusión de $\text{Zn}^{65}$ en Zr- $\beta$ .....	69
IV.3.c. Difusión de $\text{Zn}^{65}$ en Zr. Discusión .....	71
IV.4 Difusión de $\text{Fe}^{59}$ en Zr. Resultados y discusión .....	76
IV.4.a. Resultados .....	76
IV.4.b. Discusión .....	78
IV.4.b <sub>1</sub> Caracterización de la conducta de difusión del Fe en Zr .....	78
IV.4.b <sub>2</sub> Segregación y difusión intersticial del Fe en Zr- $\alpha$ .	78
IV.4.b <sub>3</sub> Entalpía de activación para la difusión de $\text{Fe}^{59}$ en Zr- $\alpha$ .....	84
IV.5 Difusión de $\text{Co}^{60}$ en Zr- $\alpha$ .....	86
IV.5.a. Resultados .....	86
IV.5.b. Discusión .....	88
IV.6 Difusión de Cd en Zr- $\alpha$ .....	92



CAPITULO	V - DISCUSION GENERAL Y CONCLUSIONES .....	93
	V.I .....	93
	V.I.1. Conducta de difusión y valencias de solutos .....	93
	V.I.2. Conducta de difusión y solubilidad sólida .....	98
	V.II. ....	108
	V.II.1. Disolución intersticial y solubilidad sólida .....	108
	V.II.2. Reglas de Hume-Rothery implicantes de insolubilidad sustitucional y alto $X_i/X_s$ .....	110
	2a. Efecto de valencia relativa .....	110
	2b. Electronegatividad .....	111
	2c. Efecto de tamaño atómico .....	112
	V.II.3. Caso del Zr como solvente .....	113
	V.II.4. Síntesis .....	116
APENDICE "A"	.....	A-1
	1. Impurezas intersticiales en Pb (f.c.c.) .....	A-1
	2. Impurezas intersticiales en Sn .....	A-2
	3. Impurezas intersticiales en In .....	A-2
	4. Impurezas intersticiales en Tl .....	A-3
	5. Impurezas intersticiales en tierras raras .....	A-4
	6. Impurezas intersticiales en metales alcalinos .....	A-5
APENDICE "B".	OTROS MECANISMOS DE DIFUSION .....	B-1
	1. Mecanismo de dislocaciones .....	B-1
	2. Mecanismo de vacancias .....	B-3
BIBLIOGRAFIA	.....	i-vii

## CAPITULO I

### AUTODIFUSION EN METALES PUROS .

#### AUTODIFUSION EN Zr

Los primeros estudios de auto y heterodifusión en metales puros se realizaron en metales de estructura f.c.c. Las razones para ello incluían: la disponibilidad de monocristales de alta pureza, de radiotrazadores adecuados y de bases teóricas sólidas para la interpretación de los resultados en términos del mecanismo de vacancias.

Por la importancia tecnológica de los metales refractarios y por la creciente pureza con que pudieron obtenerse, el interés se desplazó hacia el estudio de la conducta de difusión de los metales b.c.c.

En metales f.c.c., donde pudo probarse que opera el mecanismo de vacancias, los parámetros de auto-difusión cumplen con ciertas reglas semi-empíricas. La aplicación de esas reglas semi-empíricas indujo a clasificar a los metales bcc -según su conducta de difusión- en dos grupos bien diferenciados: Así, se llamó metales "normales" a aquellos que cumplen las reglas semiempíricas, es decir que se ajustan a las expectativas basadas en la experiencia previa y metales anómalos a los que se apartan de ese comportamiento.

En lo que sigue mostraremos, que aún dentro de una primera aproximación -teoría de las velocidades absolutas de reacción extendida a los procesos de difusión en sólidos (Glasstone, 1941)-, las reglas semi-empíricas no deben cumplirse necesariamente y que aún suponiendo que opera el mecanismo de vacancias, si se aplica una diferente regla semi-empírica-termodinámicamente más correcta- la diferenciación entre metales anómalos y normales desaparece.

#### I.1. Autodifusión en metales normales

La autodifusión en metales "normales" puede caracterizarse así: (Le Claire, 1965) (Adda, 1965)

- a) D varía con la temperatura acorde con la ley de Arrhenius:  $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ . El gráfico  $\log D$  en función de  $\frac{1}{T}$  es lineal, los parámetros  $Q$  y  $D_0$  son independientes de la temperatura.

- b) La energía de activación para la difusión es igual a la suma de las entalpías de formación y migración del defecto (vacancia o intersticial):  $Q = \Delta H_f + \Delta H_m$ , como esas entalpías son función de las fuerzas de cohesión de la red, la energía de activación es función de esas fuerzas de cohesión.

Así, los valores medidos de la energía de activación para la autodifusión cumplen con reglas semi-empíricas donde esa energía de activación es una función de constantes físicas que dependen de las fuerzas de cohesión de la red:

Q es proporcional a la Temperatura de fusión ( $T_f$ ):

$Q = 34 T_f$ . Esta regla se cumple con precisión de  $\pm 20\%$  (Fig.1)

Q es proporcional al calor latente de fusión ( $L_f$ ):  $Q = 16,5 L_f$

Sherby y Simnad (1961) lograron mejor correlación -  $\pm 10\%$  -, considerando la dependencia de Q con  $T_f$  y con otras propiedades

$$Q = RT_f (K + 1,5 V) \text{ (Fig.2)}$$

donde

K es un parámetro, función de la estructura:

K = 13 para los metales bcc, K = 15,5 para los metales de estructura compacta (fcc y hcp) y K = 20 para las estructuras más abiertas (diamante, etc.).

V es la valencia química normal; para los metales de transición es la menor valencia con que se combinan químicamente (Le Claire, 1965).

- c) El factor pre-exponencial  $-D_0-$  está contenido dentro de dos órdenes de magnitud de la unidad:

$$10^2 \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}} \gg D_0 \gg 10^{-2} \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$$

correspondiendo a entropías de activación positivas.

Existe una relación semi-empírica debida a Zener (Zener, 1952) que permite el cálculo de  $D_0$ , basado no en el análisis de los modos de vibración de la red, sino en el valor experimental de Q. Fue propuesto originariamente para soluciones sólidas intersticiales:

$$D_0 = \beta a^2 \bar{v} \exp [\Delta S_m / R]$$

como  $\Delta G_m = \frac{\partial(\Delta G)_m}{\partial T}$  (relación termodinámica), es  $\Delta S_m = -\Delta G_0 \frac{\partial(\Delta G_m/\Delta G_0)}{\partial T}$

donde  $\Delta G_0 = \Delta H_0 \approx \Delta H_m = Q$ , siempre y cuando la entalpía varíe poco con la temperatura. (El subíndice 0 indica que se trata del valor de la propiedad termodinámica a 0° Kelvin).

$\Delta G_m$  es el trabajo elástico necesario para deformar la red cuando el átomo intersticial efectúa un salto elemental y varía con T como el módulo de corte  $\mu$ . Esto es,  $\frac{\partial(\Delta G_m/\Delta G_0)}{\partial T} = \frac{d(\mu/\mu_0)}{dT}$  y es función decreciente de la temperatura.

Zener introduce el parámetro  $\Theta = -\frac{d(\mu/\mu_0)}{d(T/T_f)} = \text{Cte.}$  y su valor está comprendido entre 0,25 y 0,45 para casi todos los metales.

Entonces  $\Delta S_m = Q \frac{\Theta}{T_f}$  y resulta la relación semi-empírica

$$D_0 = \beta \alpha^2 \bar{v} \exp [Q \Theta / R T_f]$$

Para soluciones sólidas sustitucionales (mecanismo de vacancias) Zener extendió el cálculo a la entropía y entalpía total introduciendo un factor  $\lambda$  característico de la estructura y del mecanismo, inspirándose en los resultados experimentales y suponiendo que  $\Delta S_m$  y  $\Delta H_m$  son fracciones constantes (para cada estructura) de las entropías y entalpías totales.

$$\Delta S = \lambda (Q/T_f) \Theta,$$

siendo  $\lambda = 0,55$  para la estructura fcc y 1,0 para bcc, se deduce que la entropía es siempre positiva y que

$$10^2 \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}} \gg D_0 \gg 10^{-2} \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$$

#### Críticas a la teoría de Zener:

a. La teoría de Zener se aplica sólo a los términos relativos a la migración de los átomos -únicos presentes en los mecanismos de intercambio simple o cíclico- y prevee entropías positivas.

Sin embargo, otras evaluaciones teóricas -Huntington et al (1955), Pound et al

(1961)-conducen a valores negativos de la entropía para el mecanismo cíclico.

b. Aplicar el modelo elástico es válido para intersticiales, no para sustitucionales, sin embargo para sustitucionales Zener generaliza el resultado a la entropía total.

c. Resulta difícil aceptar un rango restringido de existencia para los valores de  $D_0$ , tal como implicaría el hecho de que la entropía de activación fuera siempre positiva y, en efecto la teoría desarrollada (Glasstone, 1941) para describir la cinética de las reacciones químicas fue extendida por Wert y Zener (1949) a fenómenos de difusión. El tratamiento de estos autores lleva a la conclusión de que:

La entropía de activación puede ser positiva o negativa: alta entropía positiva implica alta probabilidad de formación del complejo activado y viceversa, entropía negativa implica una relativamente pequeña probabilidad de transición aún cuando haya suficiente energía total disponible. Esta teoría preve entonces ambos signos para la entropía de activación.

## I.2. Autodifusión en metales anómalos

Antes de que se estudiara la autodifusión en Ti, Zr y Hf en sus fases  $\alpha$ -de estructura hcp- (Dymant et al, 1968) todos los metales de comportamiento anómalo en autodifusión eran metales de estructura bcc: Zr- $\beta$ , Ti- $\beta$ , U- $\gamma$ , Pu- $\epsilon$  y Pr- $\beta$ .

La autodifusión en metales anómalos puede caracterizarse así:

- Los valores absolutos de  $D$  son  $10^2$  a  $10^3$  veces mayores que en los metales normales, se aproximan a los valores de difusión en líquidos. La Fig.3 representa los coeficientes de autodifusión en metales bcc en función de la temperatura reducida  $T_f/T$ , e ilustra esta característica (Askill, Gibbs, 1965).
- Los gráficos de Arrhenius son no-lineales. Si la variación de  $D$  con  $1/T$  se representa por una única ecuación,  $D_0$  y  $Q$  varían con la temperatura y cubren rangos por debajo de los valores normales, es decir de los valores previstos por las reglas semi-empíricas (Figs. 1 y 2).
- Los valores de  $D_0$  corresponden a entropías negativas de activación:

$$D_0 < 10^{-2} \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$$

La Fig.4 ilustra esta característica. En ella se representan los valores experimentales conocidos de  $D_0$  para autodifusión en metales. Interesa señalar que dentro de la banda  $10^{-2} \leq D_0 \leq 10^2$  no se diferencian los bcc de otros metales.

La curvatura en el gráfico de Arrhenius, mencionada en el punto b), puede explicarse suponiendo que actúan dos mecanismos de difusión, cada uno de los cuales domina en un cierto rango de temperaturas. Uno de ellos al menos es mecanismo de vacancias. El mecanismo de altas temperaturas no contribuye a bajas temperaturas de modo que pueden resolverse los gráficos de Arrhenius. Acorde con esta hipótesis, la suma de dos exponenciales ajusta bien los gráficos curvos de Arrhenius:

$$D = D_{01} \exp(-Q_1/RT) + D_{02} \exp(-Q_2/RT)$$

Los valores  $D_{01}$ ,  $Q_1$  correspondientes al mecanismo de alta temperatura son "valores normales". La relación  $Q_{1Zr} > Q_{1Ti}$  coincide con la relación  $T_f Zr > T_f Ti$

$Q_1$  para impurezas en Ti decrece desde Nb a Ni como es esperable según el modelo para heterodifusión por mecanismo de vacancias.

El problema se reduciría entonces a identificar el mecanismo de baja temperatura. Con ese propósito se sugirieron varias hipótesis:

1. Contribución de la difusión en borde de grano:

Es muy poco probable que exista dado que:

- Se emplearon en todos los casos muestras policristalinas, pero con tamaño de grano grande.
- Los distintos autores señalan que no se observa apartamiento de la linealidad en los gráficos  $\log C$  versus  $x^2$ , ni ennegrecimiento de los límites de grano en las auto radiografías.

2. Contribución de la difusión en dislocaciones (Kidson, 1965)

Es un hecho aceptado que las dislocaciones pueden causar un notable aumento

en difusividad aparente de un material, lo que podría considerarse como otra posibilidad para explicar el comportamiento de los bcc que nos ocupan. Sin embargo la teoría (Hart, 1957) predice para estos materiales una densidad de dislocaciones  $\rho$  entre  $10^9 - 10^{12}$  líneas/cm<sup>2</sup> lo que excede ampliamente la densidad esperada en un metal bien recocido ( $10^5 = 10^6$  líneas/cm<sup>2</sup>). Podría argumentarse que si tuvieran los materiales que nos ocupan, en especial Zr, una transformación tipo martensítico (Fisher y Renken 1964) (Kidson 1965) la alta densidad de dislocaciones podría ser generada en la transformación misma. Sin embargo mediciones realizadas en muestras recocidas en  $\beta$  (Kidson 1961) y los resultados del presente trabajo (Apéndice B) muestran que éste no es el caso.

### 3. Contribución de vacancias extrínsecas

Kidson (1963) sugiere que los valores de  $D_2$  se deben a una concentración adicional de vacancias ligadas a impurezas. Le Claire (1965) discutió más profundamente este modelo y estableció que el valor de  $D_0$  puede explicarse con una concentración de impurezas muy baja, del orden de  $0,1\text{ ppm}$ . La debilidad fundamental de este modelo es la exigencia de muy elevadas energías de unión, necesarias para formar los pares impureza-vacancia.

#### I.3. Autodifusión en Zr- $\beta$

En un exhaustivo trabajo de revisión sobre "Procesos de Difusión en Zr", Kidson (Kidson 1966) describe y analiza los estudios realizados sobre autodifusión en la fase cúbica del Zr:

"Diversas investigaciones aparecen en la literatura. Los rangos de temperatura cubiertos y los métodos utilizados para obtener los perfiles de penetración eran algo diferentes, sin embargo los coeficientes de difusión medidos a una misma temperatura coinciden.

Todas las investigaciones indican que los coeficientes de difusión son inusualmente altos y los valores de  $D_0$  y  $Q$  son inusualmente bajos.

Federer y Lundy (Federer y Lundy, 1963) publicaron el estudio más reciente y completo. El rango de temperatura en sus mediciones se extiende desde la transformación  $\alpha - \beta$  hasta el punto de fusión. El radiotrazador empleado fue  $\text{Zr}^{95}$  y

los perfiles de penetración se obtuvieron con el método de seccionamiento directo. Aún cuando las muestras eran policristales no hubo apartamiento de la relación lineal  $\lg c$  vs  $x^2$  que indicara difusión en límites de grano.

El aspecto más notable de los resultados de Federer y Lundy es que el gráfico de Arrhenius de  $\log D$  vs  $1/T$  tiene curvatura pronunciada. La energía de activación calculada de la pendiente de esa curva varía continuamente desde 21 kcal/mol a 900°C hasta 47 kcal/mol a 1747°C y los valores asociados de  $D_0$  varían desde  $5 \times 10^{-6}$  hasta  $2 \times 10^{-2}$ .

Si se supone que opera un único mecanismo de difusión (Federer y Lundy) la curvatura en el gráfico de Arrhenius se debe a que la energía de activación y el factor de frecuencia dependen de la temperatura y los resultados se expresan por la siguiente ecuación:

$$D(\text{Zr en Zr-}\beta) = 3 \times 10^{-6} [T/1136]^{15.6} \exp \left\{ -\frac{1}{RT} \{ 19.600 + 30.9(T-1136) \} \right\} \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$$

Si se supone -Kidson (1966)- que la curvatura en el gráfico de Arrhenius proviene de la contribución simultánea de dos mecanismos, cada uno de ellos caracterizado por parámetros  $Q$  y  $D_0$  independientes de la temperatura, el coeficiente de difusión medido puede escribirse como:

$$D = D_{01} \exp(-Q_1/RT) + D_{02} \exp(-Q_2/RT)$$

Kidson (1965) sugiere que el mecanismo de altas temperaturas es un mecanismo de vacancias cuya contribución es despreciable a temperaturas menores que 1400°C, donde, entonces es:

$$\text{a } T < 1400^\circ\text{C}, \quad D \sim D_2 = 8.5 \times 10^{-5} \exp(-27.700/RT) \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$$

El otro componente,  $D_1$ , se obtiene restando los valores extrapolados de  $D_2$  de los coeficientes de difusión medidos a las temperaturas más altas:

$$D_1 = 1.34 \exp(-65200/RT) \text{ cm}^2/\text{seg}, \text{ a } T > 1400^\circ\text{C}$$



Los parámetros  $D_{10}$  y  $Q_1$  son del orden de los valores previstos para el mecanismo de vacancias".

#### I.4. Autodifusión en los metales anómalos Ti, Zr y Hf, en la fase $\alpha$ (h.c.p.)

Los estudios de autodifusión en Ti, Zr y Hf en sus fases  $\alpha$ , de estructura compacta -h.c.p.- indicaron que las "anomalías" en autodifusión parecían no ser privativas de una dada estructura cristalina -estructura b.c.c.- sino de un grupo de elementos. (Dymant, 1968).

El comportamiento en autodifusión del Ti, Zr y Hf en la fase  $\alpha$  (h.c.p.) puede sintetizarse así: (Dymant, 1968)

- a) los coeficientes de difusión son de 10 a 100 veces mayores que en los metales normales de estructura compacta.
- b) los valores experimentales de la energía de activación son aproximadamente iguales a la mitad de los valores calculados a partir de las reglas semi-empíricas.
- c) Los valores del factor de frecuencia  $D_0$  se apartan grandemente de la banda de valores  $10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/seg a  $10^2$  cm<sup>2</sup>/seg, son demasiado pequeños y corresponden a entropías de activación negativas.
- d) La ley de Arrhenius se cumple en los tres elementos. Ello implica que opera un único mecanismo de difusión en todo el rango de temperaturas estudiado, que únicamente en el caso del Hf- $\alpha$  es un intervalo de temperatura grande.
- e) Las energías de activación de los tres elementos tienen valores similares en ambas fases. Esto sugiere la idea de que si dos mecanismos de difusión operan en la fase  $\beta$ , el de baja temperatura opera también en la fase  $\alpha$ . O bien, si un único mecanismo opera en la fase  $\beta$ , el mismo mecanismo opera en la fase  $\alpha$ . En el gráfico de Arrhenius, en la isoterma de transformación de fase se ve que las difusividades son  $10^2$  a  $10^3$  veces mayores en la fase  $\beta$ .

#### Autodifusión en Circonio - $\alpha$ (Dymant, 1968; Kidson, 1966)

Se realizaron numerosos estudios de autodifusión, con técnicas convencionales

de seccionamiento, en la fase hexagonal compacta del circonio, y los resultados varían marcadamente entre una y otra investigación. Esas medidas de autodifusión son difíciles intrínsecamente pues el rango de temperatura en que pueden obtenerse penetraciones apreciables en tiempos razonables de recocido es muy pequeño y existe un incremento estacionario de actividad asociado con el Nb<sup>95</sup>.

Probablemente la discrepancia de resultados refleje también efectos reales de diferencia de pureza, tamaño de grano de los policristales y estado mecánico de los materiales empleados.

La Tabla 1 (página siguiente), contiene el resumen comparativo de los datos existentes.

#### I.5. Relación semi-empírica de Gibbs (Gibbs, 1964)

Existe una relación simple entre la energía libre de Gibbs para la formación de vacancias y la temperatura de fusión

$$(\Delta G_f)_{T_f} = C' \cdot T_f$$

donde C' está determinada por la estructura cristalina.

Esta relación se basa en la hipótesis de que a la temperatura de fusión la fracción de sitios de red vacantes tiene un valor constante para todos los elementos.

Como  $\Delta G_f$  es una fracción aproximadamente constante de la energía total de difusión, resulta:

$$(\Delta G)_{T_f} = C \cdot T_f$$

La energía libre de Gibbs para la difusión a la temperatura de fusión puede evaluarse para los metales igualando la ecuación experimental de Arrhenius  $-D = D_0 \exp -Q/RT-$  con la ecuación de difusión por vacancias  $-D = f a^2 \bar{v} \exp (\Delta S/R) \exp (-\Delta H/RT)-$ .

Entonces:

TABLA 1

(Kidson, 1966) (Dymant, 1968)

AUTODIFUSION EN Zr-<sup>95</sup>

Referencia Nº	Rango de T(°C)	Zr <sup>95</sup> + Nb <sup>95</sup>		Pureza (% en Peso)	Estabilización Estado mecánico	Tamaño de Grano	Trazador
		Q cal mol	D <sub>0</sub> cm <sup>2</sup> seg				
1) Gruzin et al (1958)	300-700	22.000	10 <sup>-7</sup>	99,96%	20-25 hs a 1000-1100°C enfriamiento a T ambiente + 90 hs a 820°C		Zr <sup>95</sup> + Nb <sup>95</sup>
2) Borisov et al (1958)	700-800	22.000	5 x 10 <sup>-8</sup>	99,96%	3 hs. a 1000°C - enfriamiento al aire	No especificado	Zr <sup>95</sup> + Nb <sup>95</sup>
3) Lyashenko et al (1959)	650-825	52.000	5,9x10 <sup>-2</sup>	99,96%	5 hs. a 1000°C		Zr <sup>95</sup> + Nb <sup>95</sup>
4) Flubacher (1963)	750-850		45.500	5,6x10 <sup>-4</sup>	i) Reactor-Grade=99,90% ii) Crystal bar = 99,95%	1 mm	El Nb <sup>95</sup> producto del decaimiento era separado químicamente. Se midió la actividad remanente del Zr <sup>95</sup> .
5) Dymant et al (1968)	740-857	22.200	5,5x10 <sup>-8</sup>	27.000	2,1x10 <sup>-7</sup>	99,99%	Recocidos prolongados a T justo debajo de la T de transformación. No se observó crecimiento de grano después del recocido de difusión.

Continuación de la Tabla 1

Nº	Técnica de Seccionamiento	Perfiles	Atmósfera de recocido
1.)	Actividad residual	No publicados	} Ampollas evacuadas a $10^{-4}$ Torr
2.)	Actividad residual		
3.)	Actividad residual		
4.)	Seccionamiento directo	No publicados	Ampollas de cuarzo evacuadas a $10^{-3}$ Torr
		En la zona más profunda de los perfiles de penetración no se cumple la relación $\log c \propto x^2$ sino $\log c \propto x$ , característica de la difusión en borde de grano. Los coeficientes se calcularon desde la zona inicial de la curva donde la relación $\lg c$ vs. $x^2$ se mantiene.	Ampollas de cuarzo evacuadas a $10^{-5}$ Torr
5.)	Actividad residual	Los perfiles son íntegramente lineales, no indican contribución distinta a la difusión en volumen.	Argon purificado (99.998%) 1,2 atm.

$$(\Delta G)_{T_f} = Q - RT \ln (D_0 / a^2 \nu f)$$

donde  $f$  es el factor de correlación -característico del mecanismo de difusión y de la estructura cristalina-,  $a$  es el parámetro de red y  $\nu$  es la frecuencia de Debye.

La Tabla 2 clasifica los elementos según su estructura cristalina y contiene, para cada metal, los parámetros de difusión medidos - $D_0$  y  $Q$ - extraídos de la bibliografía, el parámetro de red, el factor de correlación, la frecuencia de Debye, la temperatura de fusión y los valores calculados de  $\Delta S$  y  $(\Delta G)_{T_f}$ .

Para los metales de estructura cúbica -fcc y bcc- la Tabla fue tomada del trabajo de G.B.Gibbs (Gibbs, 1964), exceptuando el valor para Pr- $\beta$  cuyo origen se indica en la referencia correspondiente.

Para los metales de estructura hexagonal compacta, construimos la Tabla, utilizando un valor único de  $f$  - $f = 0,781$ - el correspondiente a una relación de frecuencias de salto igual a la unidad, de modo que resulta:

$$(\Delta G_{\perp})_{T_f} = Q_{\perp} - RT_f \ln \left( \frac{D_{0\perp}}{2a^2 f \nu} \right)$$

$$(\Delta G_{\parallel})_{T_f} = Q_{\parallel} - RT_f \ln \left( \frac{D_{0\parallel}}{\frac{3}{4}a^2 f \nu} \right)$$

Nota:

En la estructura hexagonal compacta no hay un valor único del factor de correlación. Los factores de correlación son tres:  $f_{x1}$  y  $f_{x2}$  para la difusión en el plano basal y  $f_{z2}$  para la difusión fuera de ese plano. Además los  $f$  no tienen valores numéricos definidos para un mecanismo dado, sino que son función de las frecuencias de salto.

El gráfico en la Fig.5, representa las energías libres de difusión a la temperatura de fusión en función de esa temperatura para los elementos de estructuras compactas -fcc y hcp-. Es claro en el gráfico que las pendientes de las rectas, calculadas para cada estructura separadamente son muy próximas entre sí. Es decir, todos los metales de estructura compacta -fcc y hcp- definen con precisión de  $\pm 15\%$  un valor único de la relación  $(\Delta G)_{T_f} / T_f = C = 27,04 \frac{\text{cal}}{\text{Mol} \cdot ^\circ\text{K}}$ .

El gráfico en la Fig.6 muestra que los metales de estructura bcc cumplen con precisión de  $\pm 20\%$  la relación

$$(\Delta G)_{T_f}/k_f = C = 22,3 \text{ cal/Mol}^\circ\text{K}$$

Entonces, la relación semi-empírica de Gibbs diferencia los metales, a partir de su conducta de autodifusión, únicamente según la estructura cristalina -o el número de primeros vecinos-.

La confiabilidad de esta relación semi-empírica es igual o mayor que la de aquellas reglas que se refieren aisladamente a la entropía o entalpía de activación para la difusión.

G.M.Gibbs señala que el apartamiento de algunos metales de la ecuación  $\Delta H \approx 35 T_f$ , se debe a que esta ecuación es un caso especial de la regla más general  $(\Delta G)_{T_f} = C.T_f$ .

Es ahora claro que -acorde con la predicción de la teoría de velocidades absolutas de reacción- (aún cuando opere el mecanismo de vacancias), las entropías de activación negativas son posibles, y que las correspondientes entalpías aseguran que hay disponible una suficiente energía libre para el proceso.

TABLA 2

PARAMETROS DE AUTODIFUSION Y ENERGIAS LIBRES DE DIFUSION (CALCULADAS)  
METALES DE ESTRUCTURA h.c.p.

Metal	Referencia	Q <sub>II</sub>	Q <sub>I</sub>	D <sub>0II</sub>	D <sub>0</sub> cm <sup>2</sup> /seg	(Taylor, 1961)	θ de Debye °K	T <sub>f</sub> °K	ΔS <sub>II</sub> /R	ΔS/R	ΔG kcal/mol	(Δ G) <sub>T<sub>f</sub>II</sub>	(Δ G) <sub>T<sub>f</sub>I</sub>
						a (A)	c (A)	Kittel, 1959					
Be	Adda, 1964	38,6			0,18				4,37		25,053		
	Dupuy, 1964	39,4±0,7	37,6±0,7	0,62±0,15	0,52±0,15	2,28561	3,5843	1440	5,04	5,36	23,81	21,096	
Mg	Shewman, 1956	32,2	32,5	1,0	1,5				4,33	4,87	24,260	23,570	
	Shewman, 1954	32			1,0	3,2094	5,2103	400			24,025		
	Combronde, 1971	33,2	33	1,78	1,75								
Y	Gomy, 1970	60,3	67,1	8,2 10 <sup>-1</sup>	5,2	3,6474	5,7306	280	4,29	6,06	45,193	45,648	
	Moskalets, 1967	30,8			5,5 10 <sup>-6</sup>				-7,63		57,089		
Ti-α	F.Dymont, 1968	35,9			8,6 10 <sup>-6</sup>	2,9504	4,6833	420	-7,17		60,540		
Zr-α	Borisov, 1958	22			5 10 <sup>-8</sup>	3,23115	5,14756	291	-12,14		66,806		
	Flubacher, 1963	45,5			5,6 10 <sup>-4</sup>				-2,82		55,908		
	Lyashenko, 1959	52,0			5,9 10 <sup>-2</sup>				1,84		45,208		
	Dymont, 1968	27,0			2,1 10 <sup>-7</sup>				-10,71		72,21		
Hf-α	Dymont, 1968	41,6			7,3 10 <sup>-6</sup>	3,1969	5,0583	252	-6,98		76,201		
	Davis, 1972	88,4	83,2	0,86	0,28				4,70	3,51	65,105	65,803	
Tl	Shirm, 1955	22,9	22,6	0,4	0,4	3,4560	5,5248	78,5	4,92	4,87	17,27	17,027	
Zn	Shirm, 1953	21,8	24,3	0,13	0,58	2,6649	4,9468	327	2,59	4,34	18,237	18,329	
Cd	Chih-Wen Mao, 1972	18,6	19,6	ln D <sub>0</sub> <sup>=</sup> -2,14	ln D <sub>0</sub> <sup>=</sup> -1,70	1,9793	5,6181	209	3,41	2,68	15,438	15,577	

Metales de estructura f.c.c. (Gibbs, 1964)

	Q Kcal/Mol	D <sub>0</sub> cm <sup>2</sup> /seg	θ de Debye °K	ΔS cal/Mol °K	T <sub>f</sub> °K	(ΔG) <sub>T<sub>f</sub></sub> Kcal/Mol	Referencias
Al	34,0	1,71	418	10,1	933	24,7	Las referencias correspondientes a cada metal, aparecen en el trabajo de Gibbs (1964) y no se reproducen en esta Tabla.
Ag	44,1	0,40	225	8,14	1234	34,1	
Au	41,7	0,091	165	5,96	1336	33,7	
Cu	47,1	0,20	339	6,71	1357	38,0	
β-Co	67,1	0,83	445	8,94	1751	52,1	
Pb	24,2	0,28	94,5	8,52	601	19,1	
Ni	66,8	1,3	456	9,80	1725	49,9	
Pt	66,5	0,22	229	7,21	2044	51,8	

Metales de estructura b.c.c. (Gibbs, 1964)

Li	13,2	0,23	340	5,14	453	10,9	
Na	10,5	0,4	157	5,95	371	8,3	
Ta	110	2,0	231	12,4	3273	69,0	
W	120,5	0,54	379	9,1	3653	87,3	
Nb	95	1,3	252	11,5	2743	63,4	
Tl	20,0	0,7	89	11,7	577	13,3	
δ-Fe	55,8	1,2	467	10,7	1812	36,4	
Mo	92,2	0,10	452	5,51	2873	76,4	
Cr	73,2	0,28	402	7,93	2148	56,2	
β-Ti	43	5x10 <sup>-3</sup>	278	0,19	1941	42,6	
β-Zr	21	5x10 <sup>-6</sup>		-1,39		50,4	
	49,9	4,68x10 <sup>-2</sup>	270	433	2125	40,7	
γ-U	26,6	1,17x10 <sup>-3</sup>	170	-1,98	1403	29,5	
β-Pr	29,4	8,7x10 <sup>-2</sup>	573		1208	21,8	

Barrett, 1968



## CAPITULO II

### MECANISMO DISOCIATIVO DE DIFUSION DE IMPUREZAS Y CONDICIONES PARA LA FORMACION DE SOLUCIONES INTERSTICIALES O DISOCIATIVAS EN SISTEMAS INTEGRAMENTE METALICOS

#### II.1. Mecanismo disociativo de difusión de impurezas

La difusión intersticial de impurezas en disolución disociativa fue propuesta por Frank y Turnbull (1956) para explicar la difusión de cobre en germanio. Kidson (1966) describe ese modelo y su aplicación a sistemas íntegramente metálicos:

La heterodifusión en materiales semi-conductores es sensible a la estructura y se aparta del comportamiento Fickiano debido a la acción combinada de tres factores: baja concentración de vacancias en equilibrio térmico, baja densidad de fuentes y sumideros y los dos estados de disolución de la impureza -sustitucional e intersticial-. Las tres cantidades  $c_i$ ,  $c_s$ ,  $c_v$  varían con el tiempo en forma interdependiente, pues simultáneamente con el proceso de difusión tiene lugar la reacción: intersticial + vacancia  $\xrightleftharpoons[k_2]{k_1}$  sustitucional. Entonces las ecuaciones que describen la variación de concentración con el tiempo para cada una de las tres especies son:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - k_1 c_i c_v + k_2 c_s$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 c_s}{\partial x^2} + k_1 c_i c_v - k_2 c_s$$

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 c_v}{\partial x^2} - k_1 c_i c_v + k_2 c_s + k_3 S_v c_v$$

siendo  $k_3 \cdot S_v \cdot c_v$  = Contribución de sumideros y fuentes de vacancias.

En sistemas íntegramente metálicos la concentración de vacancias en equilibrio térmico es grande; la densidad de dislocaciones -es decir, de fuentes y sumideros- es  $\rho \gg 10^6$  líneas/cm<sup>2</sup>, entonces la concentración de vacancias se mantiene siempre constante:  $c_v \sim c_v^0$  y  $\frac{\partial c_v}{\partial t} = 0$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - K_1 c_i + k_2 c_s \quad (1a)$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 c_s}{\partial x^2} + K_1 c_i - k_2 c_s \quad (1b)$$

donde  $K_1 = k_1 \cdot c_v^0$

Los coeficientes de difusión medidos,  $D_m$ , se obtienen a partir de los perfiles de concentración total  $C = c_i + c_s$  de metal soluto en el metal solvente, perfiles obedientes a la ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$$\text{o bien} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2}{\partial x^2} [c_i + c_s] = D_m \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ 1 + \frac{c_s}{c_i} \right] c_i \quad (2)$$

Dada la disponibilidad de vacancias  $c_s/c_i$  mantiene en todo el cristal su valor de equilibrio, entonces:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \left[ 1 + c_s^0/c_i^0 \right] \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (2 \text{ bis})$$

Además sumando (1a) y (1b) resulta:

$$\frac{\partial [c_i + c_s]}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D_i c_i + D_s c_s]$$

y si  $D_i \cdot c_i \gg D_s \cdot c_s$  o  $D_i/D_s \gg c_s/c_i$ , es decir si la relación de difusividades intersticial y substitucional excede grandemente la relación de concentraciones

nes es:

$$\frac{\partial (c_i + c_s)}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D_i c_i + D_s c_s] \simeq D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (1c)$$

Comparando las ecuaciones (2 bis) y (1c), el coeficiente de difusión medido puede escribirse así:

$$D_m \simeq D_i \left[ \frac{c_i^0}{c_i^0 + c_s^0} \right]$$

es decir: el coeficiente de difusión medido,  $D_m$ , es la difusividad intersticial,  $D_i$ , reducida por la fracción de tiempo  $f = c_i^0 / (c_i^0 + c_s^0)$  en que los átomos permanecen en posición intersticial. Esta ecuación implica que la difusión en estos sistemas -impureza en solución sólida disociativa, sistema íntegramente metálico- se debe casi totalmente a los átomos móviles como intersticiales.

La difusión extremadamente rápida es una característica fundamental de aquellos solutos que se disuelven disociativamente y difunden por el mecanismo intersticial. Tal es el comportamiento de los solutos metales nobles en los solventes metálicos polivalentes de los grupos III A y IV A (In, Tl, Sn, Pb) y en solventes alcalinos (Na, Li). Igual comportamiento tienen los solutos metales nobles y de transición del primer período largo en los solventes tierras raras (Pr, La, Ce). Ejemplos de este tipo están discutidos en el Apéndice A.

## II.2. Condiciones para la formación de soluciones intersticiales o disociativas en sistemas íntegramente metálicos

Hägg (1929, 1930) formuló una regla que impone límites para la formación de soluciones en metales.

La regla de Hägg es una regla geométrica; considera los átomos como esferas rígidas y establece que el átomo de soluto ocupa los intersticios en la red del solvente sólo si la relación entre los diámetros atómicos de soluto y solvente es:  $\frac{r_s}{r_m} < 0,59$ . Es decir, ninguna solución sólida metal-metal poseería componentes intersticiales.

La Fig. 7 ilustra la regla de Hägg, y muestra tres zonas bien definidas; una zona permitida para soluciones sustitucionales, una zona permitida para soluciones intersticiales y entre ambas una zona prohibida para los dos tipos de solución. Los sistemas íntegramente metálicos (indicados en el Apéndice A) que exhiben carácter intersticial, caen en su mayoría en la zona prohibida por la regla de Hägg obligando a una redefinición de la misma. En estos sistemas las fuerzas repulsivas entre átomos de soluto y solvente son despreciables a distancia igual a la suma de sus radios atómicos y como parámetros significativos se manifestarían los radios iónicos del soluto y del solvente.

La regla de Hägg redefinida en función de tamaños iónicos, ha surgido como condición necesaria pero no suficiente para la disolución intersticial de un metal en otro. Establece que el ion soluto debe ser suficientemente pequeño como para ocupar los intersticios formados por los iones de la red del solvente sin superposición de núcleos iónicos (Anthony, 1969).

Las condiciones adicionales para la disolución intersticial (Anthony et al, 1969) en sistemas íntegramente metálicos surgen de la evidencia experimental y al aplicar a las soluciones disociativas la teoría de soluciones diluídas:

Suponiendo equilibrio local entre átomos de soluto intersticiales y sustitucionales y concentración de vacancias en equilibrio térmico, la relación entre fracciones molares de soluto intersticial y sustitucional es:

$$\frac{X_i}{X_s} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{is}}{kT}\right) = K \exp\left(\frac{\Delta S_{is}^T}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{is}}{kT}\right) \quad (1)$$

donde  $\Delta H_{is}$  es la diferencia entre calores de disolución de la impureza intersticial y sustitucional.

$\Delta S_{is}^T$  es la diferencia de entropía térmica del átomo de soluto entre ambos sitios de la red.

K es un factor geométrico dependiente de la estructura cristalina.

En el modelo de Einstein del sólido, la entropía térmica de solución es equivalente a la entropía térmica de un sistema de osciladores armónicos. El cambio de entropía térmica entre la disolución intersticial y sustitucional de un átomo de soluto es:

$$\Delta S_{is}^T = -15k \ln(f_i/f_s)$$

donde  $f_s$  y  $f_i$  son las constantes de fuerza locales de los osciladores armónicos para el soluto sustitucional e intersticial respectivamente. Como el sitio intersticial es menor que el sustitucional es  $f_i > f_s$ . Así resulta  $\Delta S_{is}^T$  negativa y tanto más negativa cuanto mayor o más fuertemente cargado sea el ion intersticial. Es decir, considerando sólo la entropía térmica, cuanto menores sean tamaño atómico y valencia del soluto, mayor será su concentración intersticial.

Adoptando la descripción de Friedel (S.Friedel, 1954) para los procesos de disolución intersticial y sustitucional, Anthony evalúa los calores de disolución respectivos y deduce la ecuación siguiente:

$$\Delta H_{is} = \left[ (E_B^s - H_L) - E_D^i \right] + \left[ E_R^i - E_R^s \right] + \left[ E_K^s - E_K^i \right]$$

El primer término expresa la diferencia entre interacciones cohesivas del ion soluto con los electrones de conducción, es negativo y proporcional a la valencia del solvente.

El segundo término representa la diferencia en energías de repulsión coulombianas entre el ion soluto y los iones solventes vecinos. Es positivo y proporcional a la valencia del soluto.

El tercer término representa la energía cinética de los electrones ionizados del soluto en la red huésped y favorece la posición sustitucional en una magnitud proporcional a la valencia del soluto.

Resultante de este análisis, las condiciones adicionales para la disolución intersticial de un metal en otro son:

- 1°) Un solvente polivalente o fuertemente electropositivo.
- 2°) Un soluto de baja valencia.

### II.3. Aplicación al Circonio - Objeto del presente trabajo

Como aporte de conocimientos básicos a un programa de estudios de las propiedades de transporte en materiales de interés nuclear, las determinaciones de los parámetros que regulan el transporte de masa en los mismos es considerado de alto valor.

Así, se vuelve necesario un entendimiento de los mecanismos que regulan la

difusión de impurezas en distintos materiales, entre ellos el Circonio. Los datos de difusión de Cr en Zr presentados en la bibliografía anterior a la realización de este trabajo (Agarwala et al, 1965) y lo que hubiera de esperarse de la analogía de los sistemas Cr/Zr y Cr/Pr (Daniel, 1968) indicaron la conveniencia de realizar una serie de mediciones de difusión de diferentes metales en Zr a fin de dilucidar tres cuestiones: a) Determinar los mecanismos de difusión de diferentes metales en Zr; b) el alcance de las nuevas reglas para la disolución intersticial en sistemas metal-metal y c) obtener información adicional que complementara estas reglas.

En el caso del Zr (metal que nos ocupa) los valores de la relación  $R_s/R_m$  para los solutos metales de transición del primer período largo -Cr, Mn, Fe, Co y Ni- caen dentro de la zona definida por las nuevas soluciones intersticiales. También dentro de esa zona se ubica el valor correspondiente al Cu como soluto en Zr. Opuestamente los valores para Ag y Au en Zr exceden el límite superior del nuevo rango intersticial y caen en la zona sustitucional de la regla de Hägg original. Los valores de la relación  $R_s/R_m$  para los sistemas Zn/Zr y Mo/Zr se aproximan al límite superior del nuevo rango intersticial y para los sistemas Nb/Zr, Cd/Zr caen en la zona sustitucional de Hägg (Fig.7).

El radio iónico efectivo del Zr es el radio del ion  $Zr^{+4}$ , igual a 0,80 Å. La red hexagonal compacta del Zr - $\alpha$  con  $c/a=1,59$  acepta solutos intersticiales de radio iónico menor que 1,2 Å y 1,5 Å en los sitios tetrahedrales y octahedrales respectivamente.

La red cúbica centrada en el cuerpo del Zr- $\beta$  acepta solutos intersticiales de radio iónico menor que 1,26 Å y 1,05 Å en los sitios tetrahedrales y octahedrales respectivamente.

De entre los solutos que consideramos: metales de transición del primer período largo, metales nobles y metales divalentes, sólo Au Ag y Sn tienen radios iónicos mayores que los valores impuestos por la condición de tamaño (Tabla 3).

TABLA 3

Solvente:

$Zr^{+4}$ , radio iónico : 0,80 Å

$Zr\alpha$ , hcp, c/a: 1,59 Radio del ion soluto intersticial < 1,2 Å (int.Tetrah.)

Radio del ion soluto intersticial < 1,5 Å ( Int.Octah.)

$Zr\beta$ , bcc

Radio del ion soluto intersticial < 1,26 Å (Int.Tetrah.)

Radio del ion soluto intersticial < 1,046 Å (Int. Octah.)

Soluto	Ion	Radio iónico (Å)
V	V <sup>+3</sup>	0,74
	V <sup>+5</sup>	0,59
Nb	Nb <sup>+5</sup>	0,70
Mo	Mo <sup>+4</sup>	0,68
	Mo <sup>+6</sup>	0,62
Cr	Cr <sup>+3</sup>	0,69
	Cr <sup>+6</sup>	0,52
Mn	Mn <sup>+2</sup>	0,80
	Mn <sup>+7</sup>	0,46
Fe	Fe <sup>+2</sup>	0,76 <sup>6</sup>
	Fe <sup>+3</sup>	0,64
Co	Co <sup>+2</sup>	0,78
	Co <sup>+3</sup>	0,63
Ni	Ni <sup>+2</sup>	0,78
	Ni <sup>+3</sup>	0,62
Zn	Zn <sup>+2</sup>	0,74
Cd	Cd <sup>+2</sup>	0,97
Cu	Cu <sup>+1</sup>	0,96
	Cu <sup>+2</sup>	0,69
Ag	Ag <sup>+1</sup>	1,26*
Au	Au <sup>+1</sup>	1,37*
Sn	Sn <sup>+2</sup>	1,12*
	Sn <sup>+4</sup>	0,71

\* Solutos que no cumplen la condición de radio iónico pequeño en Zr.

El Zr es un elemento electropositivo, su electronegatividad es 1,4 en la escala de Pauling (L.Pauling, 1960).

Aquellos elementos cuyas propiedades de difusión en Zr nos interesan, son menos electropositivos que el Zr (Tabla 4).

TABLA 4

Elemento		Electronegatividad
<u>Solvente</u>	Zr	1,4
<u>Solutos</u>		
Metales Nobles {	Cu	1,9
	Ag	1,9
	Au	2,4
Metales bivalentes	Zn	1,6
	Cd	1,7
	V	1,6
	Nb	1,6
	Mo	1,8
Metales de Transición del 1er. período largo	Cr	1,6
	Mn	1,5
	Fe	1,8
	Co	1,8
	Ni	1,8
	Sn	1,8

Definiendo la valencia de un átomo en solución como el número de electrones en exceso sobre la última celda completa, se obtienen las valencias indicadas en la Tabla 5 (Barret, Massalski, 1966).



TABLA 5

<u>Valencia</u>	<u>Elementos</u>
0	Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Pt, Ir, Os
1	Cu, Ag, Au
2	Be, Mg, Zn, Cd, Hg
3	Ga, Al, In, Tl
4	Si, Ge, Sn, Pb
5	P, As, Sb, Bi

Debe considerarse esta tabla más bien como indicativa, pudiendo haber para situaciones particulares diferencias significativas (Barrett y Massalski, 1966).

El apantallamiento electrónico, en solución, modifica los valores de la tabla. La valencia efectiva es mayor que el valor tabulado, para elementos muy electropositivos y menor que él para elementos muy electronegativos.

La teoría de aleaciones de circonio, en desarrollo (Massalski, Abriata, 1973) no permite aún definir con precisión valencias de solutos en circonio. Para los solutos metales nobles el análisis necesario es más simple y conduce a la valencia de la Tabla 5. En cambio es muy difícil definir la valencia de los metales de transición en Zr, elemento de transición él mismo. No obstante se acepta que la valencia de Cr y Mn al disolverse en Circonio se conserva menor que la valencia de éste. Y precisamente como un resultado del presente trabajo se propondrá una secuencia relativa de valencias de diferentes solutos en Circonio.

De lo indicado anteriormente se puede concluir que un conjunto de metales cuya difusión en Zr se mostraría como interesante a los propósitos indicados al comienzo de esta sección (II.3) son: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Zn y Cd. En lo que sigue se presentará el desarrollo de estos estudios, con excepción del Ni.

## CAPITULO III

### TECNICAS EXPERIMENTALES

#### III.1. Difusión en Volumen - Análisis del método (Adda et al, 1966)

Son experiencias de heterodifusión -o difusión de impurezas- aquéllas en que se mide la difusión de trazas del elemento B en el metal puro A. Si B es un radioisótopo, se cumplen las condiciones de dilución infinita: durante su movimiento un átomo de B\* tiene probabilidad despreciable de encontrar otro átomo de B\*. El coeficiente de difusión se simboliza así:  $D_A^{B*}$ .

Para medir ese coeficiente se emplean las mismas técnicas que en autodifusión: la de uso más frecuente es la de film delgado.

La ecuación  $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$  (segunda ecuación de Fick), describe la difusión unidireccional en régimen no estacionario, cuando el coeficiente de difusión D es una constante.

Diferentes métodos experimentales permiten medir el coeficiente de difusión D.

El procedimiento general consiste en preparar el par de difusión, tratarlo térmicamente a temperatura constante, y establecer luego la curva de concentración del elemento difundente en función de la distancia. Con la solución de la ecuación de Fick para las condiciones iniciales y en los límites correspondientes al par, se calcula entonces el coeficiente de difusión.

En este trabajo empleamos el método de seccionamiento directo.

Los pares de difusión corresponden a las condiciones "depósito infinitamente delgado en medio semi-infinito". Tal un depósito extremadamente delgado de radio trazador sobre la superficie plana de un cilindro espeso. El espesor del depósito y zona de difusión es mucho menor que el espesor de la muestra. Las condiciones iniciales y de contorno son: la cantidad de materia M que constituye el depósito, está localizada en el plano  $x = 0$  en  $t = 0$  y difunde perpendicularmente a ese plano. Para  $t > 0$  es  $\int_0^{+\infty} c \, dx = M$ .

La solución correspondiente de la 2da. ecuación de Fick es:

$$c(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right)$$

El perfil de concentración se obtiene seccionando el par de difusión perpendicularmente a la dirección de difusión, midiendo la coordenada  $x$  de cada una de las capas seccionadas y la actividad de las virutas (o polvos). Acorde con la solución de la ecuación de Fick, representando el logaritmo de la actividad específica en función de la distancia al cuadrado  $-\lg c$  vs  $x^2$  - se obtiene una recta de cuya pendiente se extrae el coeficiente  $D$ .

En los primeros ensayos empleamos simultáneamente los métodos de seccionamiento directo y de la actividad residual (Dymont et al, 1968) -método de Gruzin (Gruzin, 1952), generalizado por Seibel (Seibel, 1962)- en el caso límite de radiación poco absorbida. Gruzin utiliza el método de seccionamiento pero mide la actividad residual de la superficie de la muestra luego de cada abrasión.

Seibel, generalizando la relación establecida por Gruzin, mostró que:

$$\mu A_m - \frac{\partial A_m}{\partial x_m} = k c(x_m)$$

donde:  $A_m$  es la actividad residual medida luego de abrasiones hasta la distancia  $x = x_m$ ;  $\mu$  es el coeficiente de absorción de la radiación (el método se aplica con precisión cuando la radiación es absorbida exponencialmente -radiación  $\gamma$ -), y la concentración a la distancia  $x_m$  se expresa por una función  $c(x_m)$

En nuestras experiencias, donde  $\mu A_m \ll \frac{\partial A_m}{\partial x_m}$ , y la solución de la ecuación de Fick es:

$$c(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right),$$

la expresión de Seibel se convierte en:

$$-\frac{\partial A_m}{\partial x_m} = \frac{k M}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x_m^2}{4 D t}\right)$$

Integrando entre  $x_m$  e  $\infty$ , resulta:

$$A_m(x_m) = k M \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x_m}{\sqrt{4 D t}}\right)\right]$$

para  $x_m = 0$  es  $A_0 = kM$  ; luego:

$$\frac{A_m}{2A_0} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( -\frac{x_m}{\sqrt{4Dt}} \right) \right]$$

Representando en papel probabilístico  $A_m/2A_0$  vs  $x$ , se obtiene una recta de cuya pendiente se extrae el valor de  $D$ .

La ecuación de Fick admite una solución diferente, del tipo función error complementaria cuando el depósito puede considerarse infinito. En algunas experiencias del presente trabajo se intentó trabajar en esas condiciones, pero sin mayor éxito.

### III.2. Difusión en límite de grano - Análisis del método (Adda et al, 1966)

Los límites de grano son un camino preferencial para la difusión cuando la temperatura es relativamente baja. Numerosas investigaciones pusieron en evidencia la existencia de una difusión más rápida a lo largo de los límites de grano (Achter, Smoluchovski, 1949) (Turnbull, 1949, 1950) (Johnson, 1941).

A) Caso de un límite perpendicular a la superficie libre. El cálculo se efectúa en las siguientes condiciones (Fig.8):

El límite es normal a la superficie de la muestra, su ancho  $\delta$  es chico y constante, el coeficiente de difusión en el límite ( $D_b$ ) es mucho mayor que el coeficiente de difusión en volumen ( $D_v$ ). La concentración en el límite depende sólo de la profundidad ( $y$ ).

El sistema de ecuaciones a resolver es:

$$\begin{cases} D_b \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{2D_v}{\delta} \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} & \text{para } x = \frac{\delta}{2} \\ D_v \left[ \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right] = \frac{\partial c}{\partial t} & , |x| > \frac{\delta}{2} \end{cases} \quad (1)$$

y se supone que la concentración varía de manera continua a ambos lados del límite.

El modelo matemático de Suzuoka (1961) resuelve el sistema de ecuaciones (1) para condiciones iniciales y de contorno que son las de "film delgado en medio semi-infinito".

#### B) Difusión en policristales. (Suzuoka, 1961)

Es posible tener en cuenta el tamaño de grano a condición de suponer que los límites son perpendiculares a la superficie, que el diámetro medio de los granos es mayor que la distancia de difusión y que el coeficiente de difusión va ría poco con la desorientación.

La concentración media de difundente en una sección a la profundidad (y) es:

$\bar{c} = c_1 + \frac{1}{5} \bar{c}_2$ , donde  $c_1$  es la contribución de la difusión en volumen y  $\bar{c}_2$  es la contribución de la difusión en los límites.  $\bar{c}_2$  es una función compleja de la penetración (y), del tiempo de recocido (t), de las difusividades ( $D_v$  y  $D_b$ ), del ancho del borde  $\delta = 5 \times 10^{-8}$  cm y del tamaño de grano (2b).

A partir de una cierta profundidad de penetración, la contribución de los límites es preponderante, entonces  $\log \bar{c} \sim \log \bar{c}_2$  y varía linealmente en función de  $y^{6/5}$ . La relación entre la pendiente  $\gamma = -\frac{\partial \log \bar{c}_2}{\partial y^{6/5}}$  de esa recta y los pa rámetros  $(D_v t)^{1/2}$  y  $\Delta = \frac{D_b}{D_v}$  es:

$$0,973 \log (\Delta - 1) = 6,576 - 1,644 \log \gamma - \log \sqrt{D_v t} \quad (1)$$

Es posible, a partir de una única experiencia determinar los coeficientes de difusión en volumen y en los límites.

Representando gráficamente  $\log \bar{c}$  en función de  $y^{6/5}$ , la porción lineal permi te determinar la pendiente  $\gamma$  y si se conoce  $D_v$  puede determinarse  $D_b$  a partir de la ecuación (1).  $D_v$  se obtiene de la porción lineal del perfil de penetración  $\log \bar{c}$  en función de  $y^2$ .

### III.3. Preparación de las muestras

#### III.3.1. Barras originales. Pureza. Corte y dimensiones

Las muestras empleadas en esta investigación, fueron obtenidas de tres barras cuya pureza y denominación son:

TABLA 6

<u>NOMBRE</u>	<u>PUREZA</u>	<u>ANALISIS EFECTUADO POR:</u>
Zr S	99,92%	Commisariat a l'Energie Atomique. Section de Chimie Analytique Appliquée. Fontenay-auxRoses, France.
Zr 49 (Leico Industries, Inc. New York)	99,99%	Leico Industries, Inc.
Zr 59 " "	99,999%	Leico Industries, Inc.

De esas barras de Circonio cortamos probetas cilíndricas, luego torneadas para asegurar dentro de 0,01 mm el paralelismo entre ambas caras. Las dimensiones finales de los cilindros eran: diámetro 9 a 12,5 mm; espesor: 5 mm.

### III.3.2. Recocidos de estabilización en Zr- $\alpha$

Las muestras destinadas a ensayos de hetero-difusión en fase alfa -Zr- $\alpha$  - debían poseer estructura bien recocida, con grano policristalino grande y estable, para minimizar toda posible contribución de "corto-circuito" a la difusión.

La Tabla 7 describe los primeros recocidos de estabilización realizados, el tamaño de grano obtenido y la estabilidad de esas estructuras policristalinas durante la difusión.

Estos resultados mostraron la importancia del recocido inicial en fase  $\beta$ , de la transformación de fase y posterior recocido a temperaturas próximas a 800°C e indujeron a adoptar para los recocidos de estabilización el siguiente procedimiento:

- a) Recocer durante 3 ó 4 hrs. en fase  $\beta$ , aproximadamente a 1000°C
- b) Enfriar en horno hasta 840°C, recocer 5 días a 840°C
- c) Enfriar en horno hasta 790°C, recocer 15 días a 790°C
- d) Enfriar en horno hasta temperatura ambiente.

TABLA 7

BARRAS ORIGINALES		CORTE DE MUESTRAS		M U E S T R A S			
Nombre	Tratamiento (de la Barra Original)	Cantidad de Muestras	Estabilización T(°C), tiempo	Tamaño de Grano (TG) (mm)	Recocido	T.G. (mm)	T.G. (mm)
Zr S	Recocido en Electron-Beam, en alto de la fase (~ 30 min.) seguido por pasaje por la transformación	3	820°C 24h á 115 h.	1,5-2	(Estabilización) 840°C 6 días + + 790°C 7 días.	1 Inmodificado	Inmodificado
		1	840°C 115 h.	0,130			
		1	830°C 114 h.	0,130			
Zr S	Ninguno						0,4
Zr 59	Swelling desde 12,7 mm de diámetro hasta 9 mm de diámetro	2	845°C 96 h.	0,2	(Difusión de Cr <sup>51</sup> ) 800°C 24 h.	0,7 a 1,5	Inmodificado
		7	7 días, 845°C + + 790°C, 7 días	0,7-1,5			
Zr S	Recocido en Electron-Beam, en alto de la fase β (~ 30 min.) seguido por pasaje por la transformación de	17	845°C, 6 a 10 días + 790°C, 7 a 15 días.	1-2			

La Tabla 8 enumera todos los recocidos de estabilización realizados según el esquema anterior e indica el tamaño de grano de los policristales obtenidos.

TABLA 8

Barra Original Nombre	Tratamiento de la Barra	Recocido de Estabilización:		Tamaño de grano (mm.)
		(1000°C(5 hs) + 845°C(5 días) + 790°C(15 días) N° de Recocidos	Cantidad de Muestras	
Zr 49	Ninguno	6	25	~ 1,8 a ~ 2,6
Zr 59	Swelling desde diámetro 12,5 mm hasta 9 mm	1	3	2 < T.G. < 3 ~ 2,6
Zr S	Recocido en Elec-tron-Beam en alto de $\beta$ y pasaje $\beta \rightarrow \alpha$	1	5	$\geq 1,8$

Dispusimos, entonces, para las mediciones en Zr- $\alpha$  de policristales bien recocidos, de grano estable y tamaño de grano: 1,5 a 3 mm. La Fig.9 reproduce algunas microfotografías de muestras estabilizadas.

El grano de mayor tamaño corresponde a muestras de Zr 59, es decir la pureza es una variable importante en la obtención de policristales de grano grande.



### III.3.3. Preparación de los pares de difusión. Estabilización de muestras de Circonio en fase $\beta$ . Recocidos de difusión

Las muestras de Circonio fueron pulidas del siguiente modo: una de las superficies, pulida mecánicamente con papel de grano fino, en la máquina de abrasión. Esta operación asegura la planeidad de la superficie y permite alinear la probeta para su seccionamiento. Así preparadas mecánicamente, las probetas se pulieron químicamente, sumergiéndolas con agitación, durante 2 minutos en una solución de ácido nítrico ( $\text{NO}_3\text{H}$ ) 50%, Agua 45% y ácido fluorhídrico (FH) 5%. Finalmente fueron desengrasadas por inmersión en éter etílico, lavadas con agua destilada y secadas con aire caliente.

Sobre la superficie plana, químicamente pulida y desengrasada se depositaba el radiotrazador con la técnica adecuada.

a) Los pares para difusión de  $\text{Cr}^{51}$ ,  $\text{Mn}^{54}$ ,  $\text{Co}^{60}$ ,  $\text{Fe}^{59}$  y  $\text{Ag}^{110}$  en Circonio  $\alpha$  se obtuvieron depositando electrolíticamente el radiotrazador. La técnica de electrodeposición es la técnica utilizada y descrita por E.Santos y F.Dyment (Santos, Dyment, 1973) con una variante, consistente en el agregado de una gota de  $\text{Cl H Merck p.a.}$ ,  $\delta \approx 1,19 \text{ gr/cm}^3$  al baño electrolítico conteniendo  $\text{Cl}_3\text{Cr}^{51}$  y de una gota de  $\text{NO}_3\text{H Merck p.a.}$   $\delta = 1,40 \text{ gr/cm}^3$  al baño electrolítico conteniendo  $\text{NO}_3\text{Ag}^{110}$ . Los depósitos de  $\text{Cr}^{51}$  y  $\text{Ag}^{110}$  se obtuvieron sólo al acidificar el baño electrolítico.

Los depósitos eran adherentes y casi siempre muy homogéneos. La homogeneidad se comprobó en todos los casos tomando autoradiografías de las muestras depositadas.

El espesor  $-e-$  de los depósitos obtenidos fue:  $0,01 \mu \leq e \leq 0,10 \mu$ . La actividad  $-A-$  de los depósitos era  $10.000 \text{ cpm} \leq A \leq 500.000 \text{ cpm}$ . La Tabla 9 contiene las características de los radiotrazadores empleados.

TABLA 9

Radio Trazador	Vida Media	Radiación $\gamma$ Energías (Mev)	Otras radia- ciones	Forma Química	Laboratorio de origen
Cr <sup>51</sup>	27,8 días	0,325	C.E.	Cl <sub>3</sub> Cr en solución ClH	CEA France
Mn <sup>54</sup>	310 días	0,835	$\beta^-$ 1,0	Cl <sub>2</sub> Mn en solución ClH 0,5N	New England Nuclear
Co <sup>60</sup>	5,24 años	1,17 1,33	$\beta^-$ 0,306	Cl <sub>2</sub> Co en solución ClH	CEA France
Fe <sup>59</sup>	44,3 días	0,191 1,098 1,289	$\beta^-$ 0,271 0,462 1,360	Cl <sub>3</sub> Fe en solución ClH pH < 3	CEA France
Ag <sup>110</sup>	253 días	0,116 á 1,516	$\beta^-$ 0,087 0,53 I.T.	NO <sub>3</sub> Ag en solución NO <sub>3</sub> H	Amersham- Searle USA

#### Recocidos de difusión - Dispositivo experimental

Un cilindro cerrado de Tantalio, de longitud 2 cm envolvía una navicilla de Tantalio conteniendo la muestra depositada o dos muestras apoyadas una contra otra por sus caras activas.

El cilindro de Tantalio ocupaba el extremo de un tubo de cuarzo de longitud 50 cm con fondo plano, que era evacuado hasta  $10^{-7}$  Torr, degasado y sellado luego de introducir en él Helio o Argon puros (He 99,9999%; Ar 99,998%).

El tubo de cuarzo sellado se colocaba en el horno a la temperatura de recocido con su fondo plano en contacto con la termocupla de medición (Fig.10).

Templábamos, sumergiendo el tubo de cuarzo en un recipiente conteniendo agua con hielo.

- b) La difusión de  $Zn^{65}$  y  $Cd^{115m}$  en Circonio se realizó desde fase vapor  
La Tabla 10 contiene los valores de presión de vapor de Zn y Cd puros a distintas temperaturas.

TABLA 10  
(Hodgman, 1971)

Presión de vapor de los elementos puros .										
	mm Hg					atm				
	1	10	100	400	760	2	5	10	20	40
Cd	393	486	610	710	765	830	930	1030	1120	1210
Zn		590	730	840	907	970	1090	1180	1290	

Nota: Esta tabla contiene las temperaturas (en grados centígrados) a las cuales Zn y Cd tienen la presión de vapor indicada a la cabeza de cada columna.

Cinc y Cadmio son metales volátiles a las temperaturas que nos interesan. Por ello, puesto que pares de difusión formados depositando electrolíticamente Zn o Cd sobre Circonio y recocidos con el dispositivo descrito en a) se destruyen por volatilización total del trazador y condensación en la zona fría del sellado, fuera del horno, diseñamos y perfeccionamos un dispositivo para difusión de Cinc y Cadmio desde fase vapor.

Aseguramos la formación del par utilizando una cápsula de volumen pequeño sellada bajo vacío ( $10^{-7}$  Torr). La cápsula ocupa en el horno una zona de temperatura uniforme y la muestra de Circonio se recuece en atmósfera de Cinc (o Cadmio).

Las condiciones de contorno experimentales deben conducir a una distribución de trazador coincidente con soluciones simples de la ley de Fick.

Los pares responden a las condiciones de depósito plano delgado si:

(Borsenberger, 1967):

$$(1) \quad L \leq \frac{1}{2} k_s \sqrt{Dt}$$

donde L es la profundidad del depósito,  $L = \frac{m_{Zn}}{\rho S}$  como  $m_{Zn}$  depende de la masa de Cinc en la cápsula, ésta debe ser mínima.

$\rho$  = densidad del Zn, S = área de la superficie del cilindro de Zr.

$K_s$  es  $\frac{(N^\circ \text{ de átomos/cm}^3) \text{ en fase sólida}}{(N^\circ \text{ de átomos/cm}^3) \text{ en fase vapor}}$ ,  $K_s \sim$  solubilidad de Zn en Zr a c/temperatura

Si dada la muy baja solubilidad de Zn en Zr- $\alpha$  no se cumpliera la relación (1), es posible adoptar las condiciones de "fuente infinita". Para ello debe cumplirse:

$$(2) \quad L \gg k_s \sqrt{Dt}$$

Considerando la solubilidad despreciable del Zn en Zr- $\alpha$  (Chiotti et al, 1959, 1960) intentamos lograr las condiciones de fuente infinita. La Fig.11 ilustra el dispositivo utilizado.

El dispositivo utilizado estaba formado por dos tubos de cuarzo concéntricos, con fondo plano, de tales diámetros que el espacio libre entre ambos era de 0,1 cm y sellados entre sí bajo vacío ( $10^{-7}$  Torr). La longitud de la cápsula así obtenida era 7 cm; su volumen era 4 cm<sup>3</sup>.

La masa de Cinc en la cápsula -mezcla de granallas inertes y radioactivas- era ligeramente mayor que la necesaria para tener a c/temperatura cinc líquido en equilibrio con su vapor:

$$m_{Zn \text{ cáps.}} = n_{\text{saturación}} \cdot PM_{Zn} > n_e \cdot PM_{Zn} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \cdot PM_{Zn}$$

P es la presión de vapor<sup>en equilibrio</sup> a cada temperatura; V el volumen de la cápsula; R la constante de los gases, T la temperatura de recocido,  $n_{\text{saturación}}$  y  $n_e$  el nú-

mero de moles de saturación y de equilibrio y  $PM_{Zn}$  el peso molecular del Zn.

En el tubo interior de la cápsula dos concavidades mantienen la muestra de Zr aislada de la masa líquida de Zn durante el recocido. Dos recocidos realizados con esta técnica, a 789°C y 830°C, condujeron -por las características del diagrama de fases Zn-Zr- a la formación de aleaciones de Zn con Zr. Estas condiciones de recocido obstaculizan la formación del par necesario para la difusión de trazas de  $Zn^{65}$  en Circonio. Fueron entonces sustancialmente modificadas, reduciendo la relación de masas al mínimo valor compatible con actividades apreciables:  $mZn/mZr < 10^{-3}$ . Esto significó encapsular la muestra de Circonio y una viruta de  $Zn^{65}$  de  $m \leq 2 \cdot 10^{-3}$  gr. El dispositivo usado se muestra en la Fig.13.

Los gráficos de penetración obtenidos muestran una primera zona donde el Zn difunde en un compuesto de Zn con Zr. El espesor del compuesto -h- varía con la penetración. A continuación de la zona inicial el gráfico es gaussiano y describe la heterodifusión de  $Zn^{65}$  en Zr.

Una variante de esta técnica ideada para determinar cuánto influye el compuesto en los coeficientes de difusión obtenidos consiste en:

- a) Realizar un recocido previo para formación del compuesto en una muestra de Zr -24 hrs. a 845°C-.
- b) Esa muestra era recocida en contacto con aquella donde se produciría la difusión a temperaturas menores que 845°C. El  $Zn^{65}$  difundiría desde el compuesto previamente formado.

En este caso el dispositivo de cuarzo usado era igual al que se muestra en la Fig.13.

Auto-radiografías de las muestras, tomadas luego del recocido, indican distribución homogénea del radiotrazador. Las actividades -A- de las muestras luego del recocido variaban entre:  $2 \cdot 10^5 \leq A \leq 2 \cdot 10^6$  cpm.

El sellado esquematizado en la Fig. 13 se colocaba en el horno a la temperatura de recocido, con su fondo plano en contacto con la termocupla de medición. Al finalizar el recocido, retirábamos el sellado del horno y lo dejábamos enfriar al aire.

La Tabla 10 describe los radiotrazadores  $Zn^{65}$  y  $Cd^{115m}$  empleados.

TABLA 10 ~~aa~~

Radio - Trazador	Vida Media	Radiación $\gamma$ Energías (Mev)	Otras Radiaciones Energías (Mev)	Forma Química	Laboratorio de Origen
Zn <sup>65</sup>	264,4 días	1,12 0,201	C.E. $\beta^+$ 0,325	Virutas Metálicas	C.N.E.A. Argentina
Cd <sup>115m</sup>	43 días	0,485 0,935 1,30	$\sim$ 0,3 $\beta^-$ 0,7 1,61	Virutas Metálicas	C.N.E.A. Argentina

c) En los recocidos de heterodifusión en Circonio  $\beta$ , la muestra de Circonio fue estabilizada en la fase  $\beta$ , y el radiotrazador depositado a la temperatura de re cocido, para minimizar los posibles efectos de la transformación de fase.

c.1) La Fig.14 muestra el dispositivo diseñado y utilizado para los recocidos de difusión de trazadores no-volátiles -Cr<sup>51</sup>, Mn<sup>54</sup>, Ag<sup>110</sup> - en Circonio  $\beta$ . El dispositivo construido en cuarzo, consiste en un tubo de fondo plano, longitud 60cm y diámetro interno 2,3cm, con tubos laterales de diámetro 0,6 cm para entrada y salida de gas y prolongado con un tubo flexible cerrado, de longitud 80 cm. Una varilla deslizante de longitud 70 cm y diámetro 0,7 cm, centrada por guías laterales, puede desplazarse longitudinalmente en el interior del sistema, Fig.14 a. La varilla termina en una superficie circular plana de diámetro 1 cm donde se co loca y deseca una gota de solución radioactiva o en una copa de cuarzo conteniendo una muestra de Circonio donde se depositó electrolíticamente -en forma metáli- ca- el radiotrazador (Fig.14 b (2) y (3)).

Un cilindro de Tantalio de longitud 2 cm abierto en un extremo, colocado en el fondo del tubo de cuarzo y concéntrico con él, contiene la probeta de Circonio (Fig. 14 b (1)).

La Fig. 14 c. muestra el conjunto del horno, dispositivo descrito y termocupla de medición.

La realización de cada experiencia incluía dos etapas:

Etapla 1: Durante el recocido de estabilización la varilla deslizante ocupa el tubo flexible, fuera del horno.

Etapa 2: El depósito de radiotrazador se produce, y el recocido de difusión comienza, al colocar en contacto a la temperatura de difusión, el extremo activo de la varilla deslizante - portador de trazador - con la probeta estabilizada.

Para recocidos de difusión breves, el extremo activo de la varilla debe pre-calentarse durante unos minutos antes del contacto con la probeta. Ensayos preliminares mostraron que el transporte de trazador a la muestra se produce únicamente por contacto con el portador de cuarzo o Circonio.

El contacto entre portador y muestra duraba como el recocido de difusión, o como 1/10 del lapso de ese recocido si retirábamos la varilla fuera del horno. La linealidad de los gráficos de penetración obtenidos indica que las condiciones experimentales son en ambos casos las condiciones de "film delgado en medio semi-infinito".

La Tabla 9 describe los radiotrazadores empleados. Dada la versatilidad del dispositivo portador (Fig. 12 b) utilizamos, en distintos ensayos, los cloruros de trazador  $\text{-Cl}_2\text{Mn}^{54}$ ,  $\text{Cl}_3\text{Cr}^{51}$  - o los trazadores metálicos  $\text{-Cr}^{51}$  o  $\text{Mn}^{54}$  - probando experimentalmente que la presencia de anión cloruro no modifica los resultados.

La actividad -A- de las probetas recocidas con  $\text{Cr}^{51}$  o  $\text{Mn}^{54}$  variaba entre:

$$5 \cdot 10^4 \text{ cpm} \leq A \leq 5 \cdot 10^5 \text{ cpm}$$

Si el difundente era  $\text{Ag}^{110}$ , la gota desecada de solución radioactiva  $\text{-NO}_3$   $\text{Ag}^{110}$  en solución de  $\text{NO}_3\text{H}$ , se descomponía a temperatura, liberando  $\text{Ag}^{110}$  metálica (Pascal, 1957), que se depositaba homogéneamente en la superficie de la probeta.

Las actividades -A- de las probetas, luego del recocido eran:

$$5 \cdot 10^5 \leq A \leq 5 \cdot 10^6 \text{ cpm}$$

En el tubo durante el recocido y templado circulaba Argon o Helio de alta pureza. Templábamos, sumergiendo el tubo de cuarzo en agua con hielo.

Las muestras de Circonio fueron estabilizadas en la fase  $\beta$  a temperaturas iguales o mayores que las de difusión, durante tiempos más largos que los tiempos de difusión (Tabla 11).

TABLA 11  
COMPARA RECOCIDOS PARA ESTABILIZACION DE MUESTRAS DE Zr EN FASE  $\beta$   
CON RECOCIDOS DE DIFUSION DE  $\text{Cr}^{51}$ ,  $\text{Mn}^{54}$  y  $\text{Ag}^{110}$  en Zr- $\beta$

Muestra	Estabilización		Trazador	Difusión	
	T°C	t		T°C	t
Cr $\beta$ -1	940°C	4 h.	Cr <sup>51</sup>	936°C	2 h.
Cr $\beta$ -2	1065°C	3 h.		1062,5°C	1 h. 30 min.
Cr $\beta$ -3	1120°C	3 h.		1117°C	1 h. 40 min.
Cr $\beta$ -4	1140°C	3 h. 30 min.		1136,5°C	1 h. 40 min.
Mn $\beta$ -1	$\left\{ \begin{array}{l} 1082^\circ\text{C} \\ 1 \text{ h. 20 min.} \end{array} \right. + \left\{ \begin{array}{l} 942,5^\circ\text{C} \\ 2 \text{ h.} \end{array} \right.$		Mn <sup>54</sup>	942,5°C	1 h. 50 min.
Mn $\beta$ -3	997,5°C	3 h.		981°C	1 h. 40 min.
Mn $\beta$ -4	1146,5°C	10 h.		1146,5°C	40 min.
Mn $\beta$ -6	1095°C	3 h.		1091,5°C	50 min.
Mn $\beta$ -7	1030°C	3 h.	Ag <sup>110</sup>	1030°C	1 h. 30 min.
Ag $\beta$ -5	$\left\{ \begin{array}{l} 1181^\circ\text{C} \\ 3 \text{ h.} \end{array} \right. + \left\{ \begin{array}{l} 950^\circ\text{C} \\ 1 \text{ h.} \end{array} \right.$			951°C	4 h.
Ag $\beta$ -2	1000°C	5 h.		996,5°C	2 h. 30 min.
Ag $\beta$ -6	$\left\{ \begin{array}{l} 1200^\circ\text{C} \\ 2 \text{ h. 50 min.} \end{array} \right. + \left\{ \begin{array}{l} 1070^\circ\text{C} \\ 1 \text{ h.} \end{array} \right.$			1070°C	3 h.
Ag $\beta$ -4	1100°C	6 h.		1099,5°C	3 h.
Ag $\beta$ -3	1200°C	2 h.		1190,5°C	1 h.
Ag $\beta$ -1	1150°C	4 h.		1146°C	55 min.

c.2) Diseñamos y construimos un dispositivo para realizar los recocidos de difusión de trazadores volátiles -Zn<sup>65</sup> y Cd<sup>115m</sup>- en Circonio- $\beta$ .

La Fig.15 esquematiza el refrigerante empleado, construido en acero inoxidable. Consistía en dos tubos coaxiales: un tubo exterior de longitud 30 cm., diámetro externo e interno 1,27 y 1,58 cm. y otro tubo interior aboquillado en un extremo. El aboquillado, de longitud 9 cm, es coaxial con un tercer tubo que constituye el recinto refrigerado, de longitud 10 cm.; diámetros externo e inter



no 1 cm y 7 cm. Las tapas del refrigerante eran placas de espesor 0,4 cm soldadas en un extremo al tubo más fino y al tubo exterior y en el otro extremo a ambos tubos de mayor diámetro de modo que el tubo interior se prolonga 15 cm hacia afuera y es la entrada de agua -líquido refrigerante- al sistema. La salida de agua se producía por un tubo de 1,58 cm de diámetro interior soldado a la pared del tubo externo.

La Fig. 12 muestra el sellado de cuarzo conteniendo la probeta de Circonio y la viruta de  $Zn^{65}$ , semejante al sellado descrito en el párrafo (b), pero la cápsula -de longitud 2 cm- continúa en un tubo fino -diámetro 0,4 cm y longitud 13 cm- en cuyo extremo colocábamos la viruta radioactiva.

La conjunción de horno, refrigerante y sellado -Figs. 16 a) y b)- constituye el dispositivo para recocidos de difusión de trazadores volátiles en circonio  $\beta$ . La realización del recocido comprende dos etapas, estabilización y difusión.

#### Recocido de estabilización. Fig. 16 a)

El refrigerante se introducía en el tubo del horno -de diámetro 7 cm- coaxial con él y a lo largo de 18 cm. Por el extremo opuesto introducíamos en el horno frío la cápsula de cuarzo, ubicando el extremo de su tubo fino dentro del recinto refrigerado. Comenzaba entonces el calentamiento del horno. Una ligera inclinación del horno aseguraba que la viruta radioactiva permaneciera en el recinto refrigerado.

Cuando la máxima temperatura en el horno estaba comprendida entre 900°C y 1200°C, la temperatura en toda la longitud del recinto refrigerado variaba entre 25°C y 190°C, rango en el que la tensión de vapor del Cinc es despreciable.

Pese al importante gradiente térmico que el refrigerante crea en el horno, la longitud del tubo fino permite ubicar la probeta en una zona del horno donde puede establecerse la necesaria temperatura de estabilización.

#### Recocido de difusión. Fig. 16 b)

Comienza al alejar la cápsula de cuarzo del refrigerante, ubicando el tubo fino con la viruta radioactiva en la zona caliente del horno, de modo que la muestra de circonio se recueza en atmósfera de  $Zn^{65}$  o  $Cd^{115m}$ .

Al finalizar el recocido retirábamos el tubo de cuarzo del horno dejándolo enfriar al aire.

La masa de la viruta radioactiva era  $m \leq 10^{-3}$  gr.

Autoradiografías obtenidas luego del recocido, mostraron distribución homogénea de trazador sobre la superficie de las probetas.

Las actividades de las muestras recocidas eran aproximadamente  $3 \times 10^5$  cpm. Los gráficos de penetración obtenidos son gaussianos, indicando que el par experimental respondía a las condiciones de "film delgado en cilindro semi-infinito".

Las muestras de circonio fueron estabilizadas en la fase  $\beta$  a temperaturas iguales o mayores que las de difusión, durante tiempos más largos que los tiempos de difusión (Tabla 12).

TABLA 12

COMPARA RECOCIDOS DE ESTABILIZACION DE Zr EN LA FASE  $\beta$   
CON RECOCIDOS DE DIFUSION DE  $Zn^{65}$  en Zr- $\beta$

Muestra	Estabilización		Trazador	Difusión	
	T°C	t		T°C	t
Zn $\beta$ -6	1150°C	5 h.	Zn <sup>65</sup>	1178°C	1 h. 15 min.
Zn $\beta$ -8	1130°C	5 h.		1126,5°C	1 h. 30 min.
Zn $\beta$ -3	1110°C	24 h.		1100°C	3 h.
Zn $\beta$ -9	1086°C	26 h.		1077°C	4 h.
Zn $\beta$ -2	1080°C	24 h.		1028,5°C	4 h.
Zn $\beta$ -7	1050°C	24 h.		1002,5°C	5 h. 45 min.

d) Hornos empleados y medición de temperaturas

Los recocidos de estabilización y difusión se realizaron en hornos horizontales de varilla dilatable, Chevennard Joumier.

La más alta temperatura alcanzable en ellos es 1250°C. El ámbito de regulación es  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Empleamos para medir la temperatura, termocuplas de Pt-Pt 10% Rh, bien recocidas y periódicamente calibradas.

#### III.4. Obtención de los perfiles de concentración

Luego del recocido de difusión y antes del seccionamiento, las probetas eran cilindradas en un torno de precisión. Eliminábamos así la zona de difusión desde la superficie lateral de la probeta, donde el radiotrazador se acumulara por difusión superficial o desde la fase vapor ( $\text{Zn}^{65}$  y  $\text{Cd}^{115\text{m}}$ ).

El montaje de la muestra en el torno aseguraba dentro de  $10/\mu$  la perpendicularidad de la cara depositada con el eje del torno.

Para seccionar la zona de difusión en las muestras, empleamos la técnica de seccionamiento por abrasión.

Utilizamos una máquina de abrasión que asegura dentro del micrón la planitud de la superficie pulida, el alineamiento de la probeta y el paralelismo entre abrasiones.

Obteníamos la masa de cada abrasión pesando la muestra antes y después de cada abrasión.

La densidad del material fue extraída de tablas y el diámetro de la muestra medido con tornillo micrométrico de sensibilidad  $5 \times 10^{-3}$  mm. Con estos datos calculamos la profundidad de penetración.

El papel abrasivo empleado para cada abrasión, con el polvo de ellas resultante se recogían en un envase plástico. Como los elementos difundentes eran emisores de  $\gamma$  de alta energía no absorbible en el papel abrasivo, obteníamos la actividad de cada sección por conteo del envase con su contenido en la geometría constante de un centellador de pozo.

El centelleador-detector de radiación  $\gamma$  - era un cristal de  $\text{NaI}$  activado con  $\text{Tl}$ .

#### III.5. Autoradiografías

El film utilizado para obtener autoradiografías de los pares de difusión era film emulsionado en una sola cara.

La técnica empleada consistía en prensar la muestra sobre la cara emulsionada del film, entre dos placas metálicas ajustables con tornillos.

Los tiempos de exposición variaron entre 0,05 días y 60 días; ellos dependen de la radiación emitida y de la actividad de la muestra.

El poder de resolución aumenta cuando la radiación es muy absorbida en el

sólido: radiación  $\beta$  poco energética.

Todas las autoradiografías fueron obtenidas de la superficie depositada o de secciones paralelas al frente de difusión.

Empleamos esta técnica para controlar la homogeneidad de los depósitos electrolíticos de radiotrazador y, como herramienta cualitativa auxiliar en la interpretación de los gráficos de penetración, confirmando así según los casos:

- a) que operó únicamente el mecanismo de difusión en volumen isotrópica.
- b) que hubo contribución de límites de grano a la difusión.
- c) que hubo difusión en volumen anisotrópica.

Cuando hubieran contribuido los mecanismos indicados en b) y c), obtuvimos fotomicrografías de las muestras, comparativas con las autoradiografías.

### III.6. Metalografías

Técnicas metalográficas fueron empleadas para: Conocer el tamaño de grano de las probetas de Circonio estabilizadas en fase  $\alpha$ ; comprobar la estabilidad del tamaño de grano, luego de los recocidos de difusión en fase alfa; conocer la microestructura de las probetas, luego de los recocidos de difusión en fase  $\beta$ ; comparar la microestructura de las muestras en secciones paralelas al frente de difusión con la distribución de radiotrazador que en la misma sección revelara la autoradiografía.

Empleamos el método planimétrico de Jefferies (1918) para determinar el tamaño de grano en las muestras estabilizadas y después del recocido de difusión.

Preparábamos metalográficamente las superficies de las probetas, puliéndolas mecánicamente con papel de grano fino -600- y químicamente, tal como describimos en III.3.3.

La observación microscópica se realizó y las microfotografías fueron obtenidas con luz polarizada, primero sin preparar la superficie, tal como ella resulta del seccionamiento en la máquina de abrasión y luego, previa preparación de la superficie.

III.7. Los coeficientes de difusión que se presentan en este trabajo están afectados por un error experimental en las mediciones menor que **5 %**.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### IV.1. Difusión de Cr<sup>51</sup> y Mn<sup>54</sup> en Zr

##### IV.1.a Difusión de Cr<sup>51</sup> en Zr- $\alpha$

Se midió la difusividad de Cr<sup>51</sup> en Zr- $\alpha$  en el rango de temperaturas entre 623°C y 832°C utilizando el método de seccionamiento directo. Los tiempos de recocido variaron entre 6 hrs. y 123 hrs.

Grandes profundidades de penetración -desde  $2,5 \times 10^{-2}$  cm hasta  $4,7 \times 10^{-2}$  cm- y ningún apartamiento de la linealidad caracterizan los gráficos de penetración  $\lg c$  vs  $x^2$  correspondientes a estas experiencias. (Fig.17).

Al seccionar las muestras, toda autoradiografía obtenida a distancias mayores que  $3 \sqrt{Dt}$  desde la interfase inicial muestra el difundente homogéneamente distribuido en el frente de difusión (Fig.18).

Podemos afirmar entonces que el mecanismo operante es un mecanismo de difusión en volumen, sin contribución alguna de límites de grano a los coeficientes medidos.

Algunos perfiles de penetración (Fig.17) presentan una zona anómala de abrupta pendiente ( $1,0 \times 10^{-3}$  a  $2,0 \times 10^{-3}$  cm desde la superficie). Este efecto es atribuible a retención de trazador por oxidación superficial de las muestras.

El gráfico de Arrhenius, en la Fig.19 representa la variación de  $\log D$  vs  $1/T(^{\circ}K)$  para Cr y Mn en ambas fases del Circonio. Se revela con claridad la muy rápida difusividad de Cr<sup>51</sup> en Circonio alfa comparada con la autodifusión de Zr en el mismo intervalo de temperaturas.

Los valores de esa relación de difusividades aparecen en la Tabla 13.

TABLA 13

$\frac{^{51}\text{Cr}}{\text{Zr-}\alpha} / \frac{^{95}\text{Zr}}{\text{Zr-}\alpha}$	T °C	
	$^{51}\text{Cr}$	$^{95}\text{Zr}$
	(Dymment et al, 1969)	
5400	832	830
4200	800	795
5300	763	766

La Tabla 14 resume las experiencias realizadas y los resultados obtenidos.

TABLA 14  
DIFUSION DE Cr<sup>51</sup> en Zr-α

Material	Ensayo	Tamaño de grano		T (°C)	Tiempo	Dv $\frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$	Dv $\frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$
Denominación y Pureza	(Probeta)	(T.G.)	inicial final			Seccionamiento Directo	Actividad Residual
Zr 59 99,999%	Cr α -14	0,7	2,3	832°C	6h 19min	4,2x10 <sup>-9</sup>	
Zr S 99,92%	Cr α -3	1,5	1,9	805°C	24h	2,5x10 <sup>-9</sup>	2,7x10 <sup>-9</sup>
Zr 59 99,999%	Cr α -2 <sub>1</sub>	0,2	0,67	800°C	24h	2,8x10 <sup>-9</sup>	3,1x10 <sup>-9</sup>
	Cr α -2 <sub>2</sub>	0,2	1,5	800°C	24h	3,4x10 <sup>-9</sup>	3,3x10 <sup>-9</sup>
Zr S 99,92%	Cr α -6	1,4	1,4	766°C	20h	2,1x10 <sup>-9</sup>	2,3x10 <sup>-9</sup>
	Cr α -15	1,7	1,7	746°C	73h	1,2x10 <sup>-9</sup>	
Zr 59 99,999%	Cr α -13	1,1	1,1	708,5°C	73h	6,9x10 <sup>-10</sup>	
Zr S 99,92%	Cr α -7	1,9	2,3	685,5°C	91h 15min	5,4x10 <sup>-10</sup>	5,8x10 <sup>-10</sup>
	Cr α -8 <sub>1</sub>	1,6	1,6	658°C	93h 25min	3,2x10 <sup>-10</sup>	3,0x10 <sup>-10</sup>
	Cr α -8 <sub>2</sub>	1,1	1,1	658°C	93h 25min	3,3x10 <sup>-10</sup>	2,1x10 <sup>-10</sup>
	Cr α -5	1,8	1,8	623°C	122h 50min	1,6x10 <sup>-10</sup>	1,6x10 <sup>-10</sup>

La ecuación

$$D_{\text{Zr-}\alpha}^{\text{Cr}^{51}} = 4,9 \times 10^{-3} \exp \left( -30.100/RT \right) \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$$

Expresa la variación de la difusividad de Cr<sup>51</sup> en Zr-α , con la temperatura.



Se puede concluir que ni la magnitud del tamaño de grano -T.G.- estable, ni la inestabilidad del tamaño de grano durante el recocido, ni la pureza del solvente influyen en la difusión de  $\text{Cr}^{51}$  en  $\text{Zr-}\alpha$  policristalino. (Fig. 19)

El fenómeno de retención superficial de trazador, observado en algunas de las experiencias no modifica las difusividades medidas. Los coeficientes de difusión obtenidos empleando simultáneamente los métodos de Gruzín y de seccionamiento directo tienen valores coincidentes.

Los valores de  $D_{\text{Zr-}\alpha}^{\text{Cr}^{51}}$  medidos, son 2 a 3 órdenes de magnitud mayores que los valores indicados previamente en la literatura (Agarwala et al, 1965), donde, interesa señalar, las distancias de penetración apenas alcanzan a cubrir la zona anómala inicial presente en algunos de nuestros gráficos de penetración. El orden de magnitud de los coeficientes calculados desde la zona anómala en nuestras experiencias, coincide con el orden de magnitud de los coeficientes  $D_{\text{Zr-}\alpha}^{\text{Cr}^{51}}$  publicados anteriormente. (Agarwala et al, 1965).

#### IV.1.b. Difusión de $\text{Mn}^{54}$ en $\text{Zr-}\alpha$

Empleando el método de seccionamiento directo, medimos la difusividad de  $\text{Mn}^{54}$  en  $\text{Zr-}\alpha$  en el rango de temperaturas comprendido entre  $624^\circ\text{C}$  y  $838^\circ\text{C}$ . Los tiempos de recocido variaron entre 4 h y 72 h. Los gráficos de penetración, representativos de esta serie de experiencias, se reproducen en la Fig. 20. Ellos muestran grandes penetraciones ( $3 \times 10^{-2}$  cm a  $6,3 \times 10^{-2}$  cm) y ningún apartamiento de la linealidad. Esta última característica y la distribución siempre homogénea del radiotrazador en el frente de difusión -Fig. 21- demuestran que no hubo contribución alguna de límites de grano a las difusividades medidas.

Tal como en las experiencias de difusión de  $\text{Cr}^{51}$  en  $\text{Zr-}\alpha$ , algunos perfiles de penetración muestran la zona anómala inicial ( $1 \times 10^{-3}$  a  $2 \times 10^{-3}$  cm desde la superficie), atribuible a retención de soluto por oxidación superficial del solvente. Nuevamente las difusividades en la zona anómala son 100 veces menores que las difusividades de  $\text{Mn}^{54}$  en  $\text{Zr-}\alpha$ .

La Tabla 15 resume las experiencias realizadas y los coeficientes de difusión obtenidos, cuya dependencia con la temperatura representada en la Fig. 19, expresa la ecuación:

$$D_{\text{Zr-}\alpha}^{\text{Mn}^{54}} = 2,4 \times 10^{-3} \exp(-30.200/RT) \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$$

La Tabla 15 muestra que los policristales de Circonio alfa empleados tenían grano estable de tamaño  $\sim 1,5$  mm.

De su variación con la temperatura -Fig.19- concluimos que la difusión de  $Mn^{54}$  es insensible a la pureza del Circonio y que la retención superficial de trazador no modificó las difusividades medidas.

TABLA 15  
DIFUSION DE  $Mn^{54}$  en Zr- $\alpha$

Material (Denominación y Pureza)	Probeta (Denominación)	T.G. (estable) (mm.)	T(°C)	t	Dv $\frac{cm^2}{seg}$
Zr S					
99,92%	Mn $\alpha$ -1	1,5	624°C	3h 58min	$1,0 \times 10^{-10}$
	Mn $\alpha$ -4	1,3	678,5°C	72h	$2,7 \times 10^{-10}$
	Mn $\alpha$ -5	0,6	749,5°C	56h	$8,4 \times 10^{-10}$
Zr 59					
99,999%	Mn $\alpha$ -3	1,3	800°C	72h 20min	$1,6 \times 10^{-9}$
	Mn $\alpha$ -6	1,4	837,5°C	10h	$2,6 \times 10^{-9}$

La muy rápida difusividad de  $Mn^{54}$  en Zr- $\alpha$  , -Fig.19- se traduce en elevados coeficientes de relación entra esa difusividad y la autodifusividad del circonio h.c.p. Tabla 16.

TABLA 16

$Mn^{54}$	T °C	$Zr^{95}$	$D_{Zr-\alpha}^{Mn^{54}} / D_{Zr-\alpha}^{Zr^{95}}$
		(Dymment et al, 1968)	
837,5		830	3350
800		795	2200
749,5		763	2100

#### IV.1.c. Difusión de $Cr^{51}$ y $Mn^{54}$ en $Zr-\beta$

La difusión de  $Cr^{51}$  en  $Zr-\beta$  fue medida a temperaturas comprendidas entre 936°C y 1136,5°C con recocidos de 1 a 2 hrs. de duración. En el rango de temperatura entre 942,5°C y 1146,5°C medimos la difusividad de  $Mn^{54}$  en  $Zr-\beta$ . En este caso los tiempos de recocido variaron entre 40 min. y 1 hora y 40 min.

Si aceptamos que la transformación polimórfica del Circonio es martensítica, ella generaría en el material las grandes densidades de dislocaciones (Fisher y Renken, 1964) que contribuirían a la difusividad cuando la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  se produce durante el recocido de difusión en  $Zr-\beta$ .

En los recocidos de difusión de  $Cr^{51}$  y  $Mn^{54}$  en  $Zr-\beta$ , para minimizar el posible efecto de la transformación, la muestra de Circonio fue estabilizada en la fase  $\beta$  y el radiotrazador depositado a la temperatura de recocido utilizando la técnica descrita en el párrafo III.3.3.c1 de esta Tesis.

El análisis de la Fig.22 que muestra perfiles de penetración característicos y de las Tablas 17 y 18 que describen sucintamente estas series de experiencias y los resultados de ellas obtenidos, y la observación del gráfico de Arrhenius correspondiente en la Fig.19 permiten concluir que las difusividades de  $Mn^{54}$  en Circonio  $\beta$  no varían con la pureza del Circonio.

En ambas series de ensayos, los recocidos de estabilización se realizaron a la temperatura de difusión, en tiempos iguales al doble del tiempo de difusión. La difusividad se mostró insensible a la prolongación del lapso de pre-recocido y a la elevación considerable de la temperatura de estabilización (Ensayos  $Mn\beta$  -4 y  $Mn\beta$  -1.)

TABLA 17

DIFUSION DE Cr<sup>51</sup> en Zr-β

Material (Pureza)	Ensayo (Probeta)	Recocido de Estabilización		Recocido de Difusión			Trazador (III.3.3.C1)
		T°C	t	T°C	t	Dv $\frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$	
Zr S 99,92%	Crβ -1	940°C	4h	936°C	2h	3,3x10 <sup>-9</sup>	Cl <sub>3</sub> Cr <sup>51</sup>
	Crβ -9	1065°C	3h	1062,5°C	1h 30min	1,1x10 <sup>-8</sup>	Cr <sup>51</sup>
							Portador: Zr
	Crβ -3	1120°C	3h	1117°C	1h 40min	1,6x10 <sup>-8</sup>	Cl <sub>3</sub> Cr <sup>51</sup>
	Crβ -4	1140°C	3h 30min	1136,5°C	1h 40min	2,4x10 <sup>-8</sup>	Cl <sub>3</sub> Cr <sup>51</sup>

TABLA 18

DIFUSION DE  $Mn^{54}$  en  $Zr-\beta$

Material (Pureza)	Ensayo (Probeta)	Recocido de Estabilización		Recocido de Difusión		
		T°C	t	T°C	t	$Dv \frac{cm^2}{seg}$
Zr S 99,92%	$Mn\beta$ -1	1082°C 942,5°C +	1h 20min 2h	942,5°C	1h 50 min	$6,3 \times 10^{-9}$
	$Mn\beta$ -3	997,5°C	3h	981°C	1h 40 min	$1,0 \times 10^{-8}$
Zr 59 99,999%	$Mn\beta$ -7	1030°C	3h	1030°C	1h 30min	$1,9 \times 10^{-8}$
Zr S 99,92%	$Mn\beta$ -6	1095°C	3h	1091,5°C	50min	$2,7 \times 10^{-8}$
	$Mn\beta$ -4	1146,5°C	10h	1146,5°C	40min	$4,7 \times 10^{-8}$

Trazador (III.3.3.C1)

$Cl_2 Mn^{54}$

$Cl_2 Mn^{54}$

$Cl_2 Mn^{54}$

$Mn^{54}$  (Portador: Zr)

$Cl_2 Mn$

No hubo contribución de límites de grano a la difusión ya que los perfiles muestran grandes penetraciones -de hasta  $5,2 \times 10^{-2}$  cm- sin apartamiento de la linealidad.

Las siguientes ecuaciones expresan la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura:

$$D_{Zr-\beta}^{Cr^{51}} = 2,07 \times 10^{-3} \exp(-31.900/RT) \frac{cm^2}{seg}$$

$$D_{Zr-\beta}^{Mn^{54}} = 5,6 \times 10^{-3} \exp(-33.000/RT) \frac{cm^2}{seg}$$

Los gráficos de Arrhenius para Cr y Mn difundiendo en Zr- $\beta$  (Fig.19) y las relaciones entre las difusividades de Cr y Mn y la autodifusividad de Zr en su fase bcc, contenidas en la Tabla 19 permiten definir a ambos solutos como difusores rápidos en Circonio  $\beta$ .

TABLA 19

T°C Mn <sup>54</sup>	T°C Zr <sup>95</sup> (Federer et al, 1963)	$D_{Zr-\beta}^{Mn^{54}} / D_{Zr-\beta}^{Zr^{95}}$
942	947	6,1
1091,5	1098	8,8
1146,5	1148	10,7
T°C Cr <sup>51</sup>	T°C Zr <sup>95</sup> (Federer et al, 1963)	$D_{Zr-\beta}^{Cr^{51}} / D_{Zr-\beta}^{Zr^{95}}$
1062,5	1053	4,8
1136,5	1148	5,7

#### IV.1.d. Discusión

Los iones de Cr y Mn pueden ocupar, sin superposición de núcleos iónicos, los intersticios formados por los iones de las redes de Zr- $\alpha$  y Zr- $\beta$ .

Tal demuestran los valores en la Tabla 3. (Sección II.3).

Las relaciones entre radios atómicos de soluto y solvente para los sistemas Cr/Zr y Mn/Zr están en la zona de valores definida para esa relación por las soluciones intersticiales íntegramente metálicas. La Fig.23 ilustra este aspecto de la condición de tamaño.

Además de ser el Circonio un elemento fuertemente electropositivo, pues su electronegatividad es 1,4 en la escala de Pauling (Pauling, 1960) los solutos considerados -Cr y Mn- son, en la misma escala, menos electropositivos que el Circonio. Tabla 4 (Sección II.3).

El estado actual del conocimiento en teoría de aleaciones, impide definir rigurosamente la valencia del Circonio como solvente y las valencias de Cr y Mn como solutos. No obstante es correcto atribuir mono o a lo sumo bivalencia al Cromo y Manganeso disueltos en Circonio. (Massalski, 1973). Es evidente entonces, que ambos solutos -Cr y Mn- satisfacen las condiciones para disolverse intersticialmente en Circonio. (Anthony et al, 1969). La muy rápida difusividad en Zr alfa, comparada con la autodifusividad del solvente en esa fase y la insensibilidad a la transformación polimórfica del solvente al caracterizar la difusión de Cr y Mn en Circonio, revelan que ambos solutos difunden por el mecanismo disociativo.

En la Tabla 20 aparecen los valores de la relación entre difusividades en ambas fases del Circonio, para Cr y Mn, a la temperatura de transformación.

TABLA 20

Soluto	$\left[ \frac{D_{\text{Soluto}}^{\text{Zr-}\alpha}}{D_{\text{Soluto}}^{\text{Zr-}\beta}} \right]_{T_{\text{Transf.}}}$
Cr	5,0
Mn	1,3

En autodifusión, la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  del Circonio origina un incremento importante, de dos o más órdenes de magnitud, en la difusividad. (Dymant et al, 1968) (Flubacher, 1963) (Federer et al, 1963). En heterodifusión, cuando el soluto es sustitucional, la difusividad es 20 a 300 veces más rápida en la fase  $\beta$  del Circonio, y en la fase alfa el valor de la difusividad del soluto es del mismo orden que la autodifusión.

Este incremento en la movilidad atómica de solvente y/o soluto con la transformación del solvente desde la estructura compacta hcp a la estructura más abierta bcc es predecible cuando opera el mecanismo de vacancias, a partir del modelo cristalino de esferas rígidas. (Anthony, 1969).

En abierta oposición con este comportamiento, la difusividad de Mn queda inmodificada por la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  del Circonio y la difusividad de Cr decrece, es decir, se modifica pero en menor magnitud y en sentido inverso al esperable para impurezas sustitucionales. Esta conducta es inteligible si expresamos la difusividad medida como:

$$D_m = D_i \frac{C_i}{C_i + C_s} + D_s \cdot \frac{C_s}{C_i + C_s} \quad \text{donde } D_i X_i \gg D_s X_s$$

pues el aumento de ambos coeficientes,  $D_s$  y  $D_i$ , es compensado por las variaciones en  $C_i$  y  $C_s$  al transformar el solvente a la estructura bcc más abierta y de intersticios más pequeños. Ello ocurre para Mn en Zr. En cambio sólo una sensible disminución en  $C_i$ , más importante que el incremento en  $D_i$ , explica el comportamiento del Cr con la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  del solvente. Esa disminución sensible en  $C_i$  con la transformación, puede deberse a la mayor electronegatividad del Cr (que originaría una mayor tendencia del Cr comparado con el Mn, a disolverse intersticialmente) junto con la importante reducción en el tamaño de los intersticios en la fase  $\beta$  del Zr. La insensibilidad a la transformación se expresa en la similitud entre parámetros de difusión en ambas fases del solvente para cada soluto -energía de activación y factor de frecuencia-. Tabla 21. Esa similitud indicaría además que un mismo mecanismo de difusión opera en la fase compacta y en el rango de bajas temperaturas de la fase bcc.



TABLA 21

Soluto	Solvente	$D_0$ cm <sup>2</sup> /seg	Q cal/Mol°K
Cr <sup>51</sup>	Zr- $\alpha$	$4,9 \times 10^{-3}$	30.100
	Zr- $\beta$	$2,07 \times 10^{-3}$	32.100
Mn <sup>54</sup>	Zr- $\alpha$	$2,4 \times 10^{-3}$	30.200
	Zr- $\beta$	$5,6 \times 10^{-3}$	33.000

Las energías de activación para la difusión de Cr y Mn en Circonio alfa son menores que la energía de activación para autodifusión en la misma fase obtenidas por Flubacher (1963) y Lyashenko et al (1959) y comparables con el valor hallado por F.Dymant (1968). Debemos tener en cuenta que la conducta del solvente en autodifusión es anómala y discrepan los resultados de distintas investigaciones. No obstante Q de heterodifusión es para Cr y Mn menor o a lo sumo comparable con Q de autodifusión.

Adoptando el modelo de dos mecanismos de autodifusión en Circonio- $\beta$  (Kiddson, 1965), resulta que a  $T < 1200^\circ\text{C}$ , donde operaría un único mecanismo, la energía de activación es  $Q = 27,7$  kcal y el factor de frecuencia  $D_0 = 8,5 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/seg.

La energía de activación para la difusión de Cr y Mn en Zr- $\beta$ , es entonces ligeramente mayor que el parámetro correspondiente en autodifusión.

La relación entre difusividades de Cr y Mn y autodifusividad en Zr- $\beta$ , no excede el orden de magnitud. Aún considerando el carácter anómalo del Circonio  $\beta$  en autodifusión, o el posible realce de la autodifusión en Zr- $\beta$  por un mecanismo intersticial (Hood, 1972), el análisis de las valencias de soluto que más adelante proponemos (conclusiones generales, Capítulo V), permite explicar esta característica a la luz del mecanismo intersticial.

## IV.2. Difusión de Ag en Circonio

### IV.2.a. Difusión de Ag en Circonio- $\alpha$ . Resultados

Estudiamos la difusión de  $\text{Ag}^{110}$  en Circonio- $\alpha$  policristalino en el rango de temperatura comprendido entre  $847^{\circ}\text{C}$  y  $764^{\circ}\text{C}$ . El recocido de difusión más prolongado duró 30 días y el más breve 10 días. La técnica utilizada para obtener los pares de difusión y realizar los recocidos de difusión está descrita en el párrafo III.3.3.a.

Los perfiles de penetración fueron obtenidos empleando el método de seccionamiento directo.

La Tabla 22 resume las experiencias realizadas y los resultados obtenidos.

En los ensayos  $\text{Ag}\alpha$ -1,  $\text{Ag}\alpha$ -2,  $\text{Ag}\alpha$ -3 y  $\text{Ag}\alpha$ -5 obtuvimos del frente de difusión, al concluir el seccionamiento, autoradiografías y fotomicrografías bajo luz polarizada.

Observando comparativamente cada autoradiografía y sus correspondientes fotomicrografías -Fig.24-, se ve con claridad que las líneas inhomogeneamente ennegrecidas en la imagen autoradiográfica son límites de grano.

En el ensayo  $\text{Ag}\alpha$ -10 obtuvimos autoradiografías del frente de difusión, durante el seccionamiento, a las profundidades indicadas en la Tabla 22.

Esas autoradiografías se reproducen en la Fig.25.

La Fig.26 reproduce un perfil de penetración típico de las experiencias  $\text{Ag}\alpha$ -1,  $\text{Ag}\alpha$ -2,  $\text{Ag}\alpha$ -3 y  $\text{Ag}\alpha$ -9, en las representaciones  $\log c$  vs  $x^2$ ,  $\log c$  vs  $x^{6/5}$  (Suzuoka, 1961) y  $\lg c$  vs  $x$  (Fisher, 1951).

Esos perfiles, en la representación  $\log c$  vs  $x^2$  consisten en una única recta y se caracterizan por poseer profundidades de penetración desde  $6,84 \times 10^{-3} \text{ cm}$  hasta  $9,88 \times 10^{-3} \text{ cm}$ . En la representación de borde de grano (gráfico  $\log c$  vs  $x^{6/5}$ ) los perfiles consisten en una curva muy bien definida. La Fig.27 reproduce los perfiles de penetración obtenidos en el ensayo  $\text{Ag}\alpha$ -10. El primero de esos perfiles muestra la recta  $\log c$  vs  $x^2$  que se extiende entre la interfase inicial y  $9,88 \times 10^{-3} \text{ cm}$  y de la que se extrajo el valor de la difusividad en volumen. El gráfico siguiente contiene el perfil completo en la misma representación. Finalmente, en el tercer gráfico, que reproduce el perfil de penetración en la representación de borde de grano, los puntos entre la interface inicial y  $x = 9,88 \times 10^{-3} \text{ cm}$  definen una curva.

Los perfiles de penetración en las representaciones de volumen y borde de grano correspondientes al ensayo  $\text{Ag}\alpha$ -5, aparecen en la Fig.28. Como en los en-

TABLA 22

DIFUSION DE  $\text{Ag}^{110}$  en  $\text{Zr}-\alpha$

Material (Pureza)	Ensayo	Tamaño de Gra- no (mm)	T °C	t	Dv ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ )	Db ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ ) $2a = 5 \times 10^{-8} \text{ cm} \times (\mu)$	Autoradiografías (y Fotomicrografías), obtenidas a N° de Fig.
Zr 49 99,99%	Ag $\alpha$ -2	2,1	847°C	10 días 20h	$9,6 \times 10^{-12}$	115,6	24
	Ag $\alpha$ -1	2,1	827°C	9 días 21h 50min	$6,8 \times 10^{-12}$	84,6	24
	Ag $\alpha$ -3	2,1	775°C	18 días	$2,2 \times 10^{-12}$	84,3	24
	Ag $\alpha$ -9	1,8	764°C	29 días 4h	$2,1 \times 10^{-12}$		
	Ag $\alpha$ -10	1,8	829,5°C	12 días 21h	$7,0 \times 10^{-12}$	0	25
						23,2	
						43,4	
						64,9	
						90,1	
						137,2	
						339,2	
	Ag $\alpha$ -5	2,5	804,5°C	15 días	$3,9 \times 10^{-12}$	$5,6 \times 10^{-7}$	130,3
							24

sayos antes descriptos, los puntos entre la interfase inicial y  $x = 7,69 \times 10^{-3}$  cm con comportamiento gaussiano en el gráfico  $\log c$  vs  $x^2$  definen una curva en la presentación de Suzuoka.

La ecuación  $D_{\text{Zr}\alpha}^{\text{Ag}^{110}} = 5,1 \times 10^{-3} \exp \left( - \frac{44.700}{RT} \right) \text{ cm}^2/\text{seg}$  representa la va-

riación con la temperatura del coeficiente de difusión de Ag en Zr- $\alpha$  Fig.29.

#### IV.2.b. Difusión de $\text{Ag}^{110}$ en Zr- $\beta$ . Resultados

La difusión de  $\text{Ag}^{110}$  en Circonio  $\beta$ , fue estudiada en el ámbito de temperaturas comprendido entre  $951^\circ\text{C}$  y  $1190,5^\circ\text{C}$ .

Para minimizar los posibles efectos de la transformación de fase sobre la difusión las muestras de Circonio fueron estabilizadas en la fase  $\beta$  y el radio trazador depositado a la temperatura de difusión empleando la técnica descrita en el párrafo III.3.3 C1.

Los perfiles de penetración se obtuvieron empleando el método de seccionamiento directo.

La Fig.30 reproduce 3 perfiles de penetración característicos de esta serie de experiencias. Esos perfiles muestran ningún apartamiento de la linealidad y alcanzan profundidades de penetración de  $3 \times 10^{-2}$  cm.

La Tabla 23 describe las experiencias realizadas y contiene los resultados obtenidos.

La variación con la temperatura del coeficiente de difusión de  $\text{Ag}^{110}$  en Circonio  $\beta$  está representada por el gráfico de Arrhenius de la Fig.29 y se expresa por la siguiente ecuación:

$$D_{\text{Zr-}\beta}^{\text{Ag}^{110}} = 5,7 \times 10^{-4} \exp (-32.700/RT) \text{ cm}^2/\text{seg}.$$

TABLA 23

Material (Pureza)	Ensayo (Probeta)	Recocido de Estabilización		Recocido de Difusión		
		T°C	t	T°C	t	Dv cm <sup>2</sup> /seg
Zr 49 99,99%	Ag $\beta$ -3	1200°C	2h	1190,5°C	1h	8,4x10 <sup>-9</sup>
	Ag $\beta$ -1	1150°C	4h	1146°C	55min	5,8x10 <sup>-9</sup>
	Ag $\beta$ -4	1100°C	6h	1099,5°C	3h	3,0x10 <sup>-9</sup>
	Ag $\beta$ -6	1200°C + 1070°C	2h 50min 1h	1070°C	3h	2,0x10 <sup>-9</sup>
	Ag $\beta$ -2	1000°C	5h	996,5°C	2h 30min	1,7x10 <sup>-9</sup>
	Ag $\beta$ -5	1181°C + 950°C	3h 1h	951°C	4h	8,1x10 <sup>-10</sup>

#### IV.2.c. Difusión de Ag<sup>110</sup> en Circonio. Discusión

c.1. En los cuatro ensayos de difusión de Ag<sup>110</sup> en Zr- $\alpha$ , denominados Ag $\alpha$ -1, Ag $\alpha$ -2, Ag $\alpha$ -3, Ag $\alpha$ -9, la linealidad de los perfiles de penetración log c vs x<sup>2</sup> -Fig.26- muestra que el coeficiente medido es el coeficiente de difusión en volumen.

Sin embargo, las autoradiografías obtenidas en estos ensayos, al concluir el seccionamiento -Fig.24- muestran que al final de la zona de difusión en volumen el radiotrazador ocupa prácticamente sólo los límites de grano.

Como la pureza del Circonio empleado -Zr 99,99%, el alto valor de la solubilidad de la Ag en Zr- $\alpha$   $\approx$  1,1% at a 821°C (Betterton et al, 1958)- y la condición de dilución infinita del radiotrazador aseguran que no hubo segregación de Ag, la acumulación de soluto en los límites de grano, debió producirse por difusión en esos límites.

Por otra parte, la bien definida curvatura en los gráficos log c vs x<sup>6/5</sup>,

revela que hasta las penetraciones medidas,  $x \approx 3\sqrt{D_v t}$  la contribución de la difusión en borde a la difusión en volumen es despreciable.

Cuando las condiciones experimentales lo permitieron, es decir, cuando la relación entre la actividad de la muestra y el fondo de conteo fue lo suficientemente grande (ensayo Ag $\alpha$ -10) el perfil de penetración en  $x^2$  mostró luego de la recta de difusión en volumen la zona en que ambos mecanismos -volumen y borde- compiten y a continuación la zona de difusión en los bordes (Fig.27).

La experiencia Ag $\alpha$ -10 muestra entonces en su totalidad el comportamiento de la Ag<sup>110</sup> difundiendo en un policristal de Circonio  $\alpha$ .

El coeficiente de difusión en volumen obtenido de esa experiencia a 829,5°C coincide con el obtenido a igual temperatura -827°C- de la experiencia de una única recta (Tabla 22) (Fig. 29).

Determinamos el coeficiente de difusión de Ag<sup>110</sup> en límite de grano, en Circonio  $\alpha$  a 829,5°C aplicando el método de Suzuoka, ya que las condiciones en los límites en nuestras experiencias coinciden con las condiciones en los límites impuestas por Suzuoka al resolver la ecuación (Suzuoka, 1961) de difusión que incluye los efectos de borde de grano. El valor obtenido  $-D = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$  (Tabla 22)-es aproximadamente  $10^5$  veces mayor que la difusividad en volumen a esa temperatura a semejanza de los valores de difusión en límite de grano encontrados en la literatura (Schewmon, 1963).

El coeficiente de borde obtenido de la experiencia Ag $\alpha$ -10 permite evaluar el error con que, por contribución del borde de grano, medimos la difusividad en volumen en esta serie de experiencias.

Suzuoka determinó que la concentración media de difundente en una sección a la profundidad  $x$  es: (Ridson, Young, 1969)

$$\bar{c}(x,t) = c_1 + b^{-1} \bar{c}_2$$

donde  $c_1$  es la contribución a  $\bar{c}$  por difusión en volumen y  $\bar{c}_2$  es la contribución adicional del material que ha difundido por los bordes de grano.  $\bar{c}_2$  es una función compleja de la penetración ( $x$ ), del tiempo de recocido ( $t$ ), de los coeficientes de difusión en volumen y en borde ( $D_v$  y  $D_b$ ), del ancho del borde ( $2a \approx 5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ) y del tamaño de grano ( $2b$ ).

Suzuoka considera el error en el cálculo de un coeficiente de volumen  $D_v$  desde la pendiente de  $\lg c$  vs  $x^2$  en términos del parámetro  $\eta = \frac{x}{\sqrt{D_v t}}$ . Encuentra que la contribución desde  $\bar{c}_2$  es pequeña hasta  $\eta \approx 3$  para un amplio rango de

valores del parámetro  $\beta = 2a \frac{(D_b/D_v)-1}{\sqrt{D_v t}}$  que entra en la expresión de  $\bar{c}_2$  (Kiddson et al, 1969), (Suzuoka, 1961). Cuando  $10 \leq \beta \leq 100$ , el error porcentual en  $D_v$  es menor que 5% si el tamaño de grano de la muestra es tal que el parámetro  $n = b/\sqrt{D_v t}$  es menor que 35. En nuestro caso, donde  $\beta = 11,5$  y  $n = 37,5$  el error porcentual en  $D_v$  es  $\approx 4\%$ . Es decir, la evaluación del error en el coeficiente  $D_v$  corrobora la evidencia que ofrece la linealidad de los gráficos de penetración en volumen acerca de la buena precisión con que esos coeficientes fueron medidos. Precisión esta esperable al considerar el tamaño de grano grande ( $2b \gg 2\text{mm}$ ) de las muestras.

En las autoradiografías correspondientes a la zona de difusión en volumen en el ensayo Ag $\alpha$ -10 (Fig.25) son visibles los bordes de grano. Esta es una característica sorprendente en esta serie de mediciones donde no hay efectos de segregación y donde la contribución al volumen del soluto transportado vía límites de grano para  $x \leq 3\sqrt{D_v t}$  es despreciable.

6.2. Un soluto de tamaño iónico pequeño es condición necesaria para la solubilización intersticial de un metal en otro. Los valores en la Tabla 3 (Sección II-3) y en el gráfico de Hägg -Fig.31- revelan que el sistema Ag/Zr no satisface esa condición.

En el gráfico de Hägg (Fig.31) el valor de la relación entre radios atómicos de soluto y solvente, para el sistema Ag/Zr, está fuera del rango definido por las nuevas soluciones intersticiales y dentro de la zona en que es favorecida la aleación sustitucional.

La Tabla 3 y Fig. 31 contienen además los valores de la relación de tamaño para los sistemas Cu/Zr y Au/Zr.

El gráfico de Arrhenius en la Fig. 29 y los valores de la relación entre las difusividades de Ag<sup>110</sup> en circonio y la autodifusividad del solvente en ambas fases -Tabla 24- muestran que la Ag es en Circonio una impureza lenta.

En Circonio-  $\alpha$ , hcp, la relación de difusividades de Ag y Circonio no excede el orden de magnitud y caracteriza a la Ag como impureza sustitucional, aún comparando los coeficientes de difusión de Ag medidos, con los más bajos valores de autodifusividades hallados en la bibliografía (Flubacher, 1963), pues entonces debemos recordar que la difusividad de impurezas intersticiales -Cr, Mn (Tendler, Varotto, 1972, 1973), Fe, Co (Hood, Schultz, 1972) (Tendler et al, 1974), excede en 3 a 7 órdenes de magnitud la autodifusividad de Circonio en Circonio  $\alpha$ .

TABLA 24

RELACION ENTRE LA DIFUSIVIDAD DE  $\text{Ag}^{110}$  EN Zr Y LA AUTODIFUSIVIDAD DE Zr

Zr- $\alpha$				
$\text{Ag}^{110}$	T°C	$\text{Zr}^{95}$	$\frac{D_{\text{Zr-}\alpha}^{\text{Ag}^{110}}}{D_{\text{Zr-}\alpha}^{\text{Zr}^{95}}}$	Referencias (Autodifusión)
847 <sup>+</sup>		857	7	Dymant et al (1968)
829		830	9	
804,5		795	5	
764		763	5	
829		827	3	Lyashenko et al (1959)
804,5		800	3	
847		847	13	Flubacher (1963)
764		764	15	
Zr- $\beta$				
$\text{Ag}^{110}$	T°C	$\text{Zr}^{95}$	$\frac{D_{\text{Zr-}\beta}^{\text{Ag}^{110}}}{D_{\text{Zr-}\beta}^{\text{Zr}^{95}}}$	Referencias (Autodifusión)
1190,5		1200	1,2	Federer y Lundy (1963)
1146		1148	1,3	
1099,5		1098	1	
996,5		1000	1,1	
951		947	0,8	

A su vez, Hood y Schultz mencionan en un breve informe la posibilidad de Ag como sustitucional en Zr (Hood y Schultz, 1973).



En la fase  $\beta$  del Circonio, en el rango de temperaturas en que realizamos las mediciones, la relación entre las difusividades de  $\text{Ag}^{110}$  y los coeficientes de autodifusión es próxima a la unidad.

La difusión de Ag en Circonio es sensible a la transformación polimórfica del solvente. A la temperatura de transformación la difusividad de  $\text{Ag}^{110}$  es 25 veces más rápida en la fase cúbica del solvente, fase de estructura cristalina más abierta. La energía de activación para la difusión en la fase  $\alpha$ , de estructura compacta hcp, excede en 12 kcal al valor de la energía de activación para la difusión en la fase bcc. (Tabla 25).

Es interesante observar que este aumento en la energía de activación era esperable si Ag se comporta como sustitucional, ya que situación comparable aparece en otro sistema metálico (autodifusión en Tl, (Shim, 1955)), en presencia de una transformación de fase de análogas características a la del Zr.

TABLA 25

SENSIBILIDAD DE LA DIFUSION DE Ag EN Zr A LA TRANSFORMACION DE FASE DEL Zr

T°C		$\frac{D_{\text{Ag}^{110}}^{\text{Zr-}\alpha}}{D_{\text{Ag}^{110}}^{\text{Zr-}\beta}}$	
863		24,5	
Difusión de $\text{Ag}^{110}$ en Zr- $\alpha$ Q(Kcal/Mol)	Difusión de $\text{Ag}^{110}$ en Zr- $\beta$ Q(Kcal/Mol)	$\Delta Q(\text{Kcal/Mol})$	
44,7	32,7	12	

Aún recordando el carácter anómalo del Circonio en autodifusión, hacemos notar (Tabla 25a) que la entalpía de difusión de  $\text{Ag}^{110}$  en la fase alfa del Circonio excede grandemente al más pequeño valor y es comparable a los más grandes valores de entalpía de autodifusión publicados, en oposición con la conducta antes

descrita de la entalpía para la difusión de impurezas intersticiales Cr y Mn en Zr.

TABLA 25da

Autodifusión de Zr- $\alpha$	Difusión de Ag <sup>110</sup> en Zr- $\alpha$		Referencias (Autodifusión)
Q(Kcal/Mol)	Q (Kcal/Mol)	$\Delta$ Q(Kcal/Mol)	
27,0	44,7	17,7	Dymant et al, 1968
45,5		0,8	Flubacher, 1963
52,0		-7,3	Lyashenko et al, 1959

Una entalpía de activación elevada fue observada también al estudiar la difusión de Fe<sup>59</sup> en Circonio  $\alpha$  - Sección IV.4 -. Sin embargo el mecanismo de difusión establece una diferenciación neta, en la naturaleza de este efecto, entre ambos solutos -Fe y Ag-. El Fe es en Zr un difundente intersticial ultra-rápido. En el presente trabajo se demuestra que (acorde con el modelo de Zemskiy, 1972), la segregación de Fe en Zr- $\alpha$  en los límites de grano, captura átomos de Fe del flujo de difusión. El valor alto de la energía de activación puede en este caso, atribuirse a la segregación.

La Ag, en cambio, es en Circonio, un difundente sustitucional. Además, en párrafos anteriores mostramos que, dadas la pureza del Circonio empleado, la elevada solubilidad sólida de la Ag en Zr- $\alpha$  y la condición de dilución infinita del radiotrazador ninguna segregación de Ag pudo observarse en nuestras experiencias. Por otra parte, la segregación en dislocaciones de un soluto sustitucional realza la difusividad de ese soluto de modo que mediríamos una energía de activación aparente para la difusión, menor que la energía real de activación (Mortlock, 1960).

La modificación profunda en las constantes y parámetros de heterodifusión,

por la transformación polimórfica del solvente, es explicable para la Ag, soluto sustitucional en Circonio, sólo a partir del modelo cristalino de (Anthony, 1969) esferas rígidas.

Dado que los criterios adicionales (ión soluto de baja valencia y solvente muy electropositivo) para formar soluciones parcial o totalmente intersticiales son igualmente favorables en los sistemas Ag/Zr y Cu/Zr -Tablas 4 y 5 (Sección II.3)-, se preve que la condición de tamaño sea un factor determinante en la naturaleza de la solubilización y conducta de difusión de los elementos nobles en Zr (Massalski, 1973) (Hood, 1971), por cuanto de entre ellos sólo el Cu satisface esa condición.

Los coeficientes de difusión de  $\text{Cu}^{64}$  en  $\text{Zr-}\alpha$ , extraídos de la bibliografía (Hood, 1971.), se representaron en el gráfico de Arrhenius de la Fig.29. De los metales nobles sólo el Cu se comporta como soluto de rápida difusividad en Circonio. Es entonces evidente que en los sistemas Ag/Zr y Cu/Zr la condición de tamaño <sup>d</sup> adquiere importancia relevante.

#### IV.3. Difusión de $\text{Zn}^{65}$ en Zr

##### IV.3.a. Difusión de $\text{Zn}^{65}$ en Circonio alfa

Las mediciones de difusión de  $\text{Zn}^{65}$  en Circonio se realizaron a temperaturas comprendidas entre 841°C y 729°C, con tiempos de recocido variables entre 3 días y 21 días.

La técnica utilizada para obtener el par de difusión y realizar el recocido de difusión está descrita en el párrafo III.3.3.b, de esta Tesis.

Obtuvimos los perfiles de penetración empleando el método de seccionamiento directo.

En todas las experiencias, los perfiles de penetración consistían en una zona inicial, curva o recta, de profundidad igual a  $\sqrt{D_v t}$ , seguida por una segunda zona de comportamiento siempre gaussiano, de cuya pendiente obteníamos el coeficiente de difusión. (Fig.32).

Es dable suponer, de acuerdo con la muy baja solubilidad de Zn en Zr y con el comportamiento del diagrama de equilibrio Zn-Zr en el extremo rico en Zn, que la zona inicial en los gráficos de penetración corresponde a la difusión de  $\text{Zn}^{65}$

en algún compuesto de Zn con Zr (Chiotti et al, 1959, 1960). Toda vez que el coeficiente de difusión en la zona inicial del perfil pudo calcularse, resultó más pequeño que la difusividad de  $\text{Zn}^{65}$  en Zr- $\alpha$  siendo la relación entre ambos coeficientes siempre menor que un orden de magnitud.

En dos de los ensayos empleamos la técnica de recocido modificada, según descripción en el párrafo III.3.3.b, para impedir la formación del compuesto en el par de difusión. En ambas experiencias obtuvimos una única recta en el gráfico  $\lg c$  vs  $x^2$ . Los coeficientes de difusión medidos en estos dos ensayos muestran que, si bien la presencia del compuesto origina la dispersión de valores observable en el gráfico de Arrhenius, de la Fig.33, ella no modifica significativamente las difusividades.

En la Fig.33 se representó la dependencia con la temperatura de la difusividad de  $\text{Zn}^{65}$  en Circonio- $\alpha$ , expresada por la siguiente ecuación:

$$D_{\text{Zr-}\alpha}^{\text{Zn}^{65}} = 1,65 \exp \left( - \frac{53.500}{RT} \right) \text{ cm}^2/\text{seg}$$

La Tabla 26 resume las experiencias realizadas y los resultados obtenidos.

La Tabla 27 agrupa las experiencias en función del pre-recocido, Tamaño de Grano y purezas del Circonio policristalino utilizado.

Este ordenamiento de las experiencias revela que las difusividades son independientes de las variables consideradas: pureza y tamaño de Grano (Fig.33). La linealidad en los gráficos de penetración indica que no hubo contribución de límites de grano a las difusividades medidas (Fig.32).

TABLA 26

DIFUSION DE  $Zn^{65}$  en  $Zr-\alpha$

Material (Pureza)	Ensayo (Probeta)	Tamaño de Grano (mm)	T°C	t	$D_v$ $cm^2/seg$
Zr S (99,92%)	Zn $\alpha$ -4	1,5	841°C	5 días	$5,4 \times 10^{-11}$
	Zn $\alpha$ -3		834°C	3 días 2h	$5,4 \times 10^{-11}$
	Zn $\alpha$ -10	1,5	832°C	11 días	$3,1 \times 10^{-11}$
	Zn $\alpha$ -1	1,7	822,5°C	2 días 17h	$3,5 \times 10^{-11}$
	Zn $\alpha$ -1 bis		822,5°C	2 días 17h	$4,0 \times 10^{-11}$
	Zn $\alpha$ -6	1,2	796,5°C	11 días 18 h	$1,5 \times 10^{-11}$
Zr 59 (99,999%)	Zn $\alpha$ -6 bis	2,6	796,5°C	11 días 18h	$3,0 \times 10^{-11}$
Zr S (99,92%)	Zn $\alpha$ -8	1,3	792,5°C	10 días	$1,4 \times 10^{-11}$
Zr 59 (99,999%)	Zn $\alpha$ -9	2,6	771,5°C	21 días	$9,3 \times 10^{-12}$
	Zn $\alpha$ -7	1	755,5°C	20 días	$4,9 \times 10^{-12}$
	Zn $\alpha$ -5	2,6	729°C	19 días	$\left\{ \begin{array}{l} 2,8 \times 10^{-12} \\ 3,7 \times 10^{-12} \\ 5,3 \times 10^{-12} \end{array} \right.$
	Zn $\alpha$ -5 bis	2,6	729°C	19 días	

Nota a la Tabla 26:

Los ensayos Zn $\alpha$ -8 y Zn $\alpha$ -9 se realizaron usando la técnica de re cocido modificada para impedir la formación del compuesto en el par de difusión.

Zn  $\alpha$  - 3 y Zn  $\alpha$  - 1 bis: muestras recocidas en fase  $\beta$  y templadas desde fase  $\beta$ .

TABLA 27

Material (Pureza)	Ensayo (Probeta)	Pre-recocido	Tamaño de Grano (mm)
Zr S (99,92%)	Zn $\alpha$ -3	{ Recocido en fase $\beta$ y Templado desde fase $\beta$ .	
	Zn $\alpha$ -1 bis		
		Estabilización en la	
	Zn $\alpha$ -8	fase $\alpha$ .	1,3
	Zn $\alpha$ -10	"	1,5
	Zn $\alpha$ -4	"	1,5
	Zn $\alpha$ -1	"	1,7
Zr 59 (99,999%)	Zn $\alpha$ -6	"	1,2
	Zn $\alpha$ -7	"	1
	Zn $\alpha$ -5	"	2,6
	Zn $\alpha$ -6 bis	"	2,6
	Zn $\alpha$ -9	"	2,6

#### IV.3.b. Difusión de Zn<sup>65</sup> en Circonio- $\beta$

Los recocidos de difusión de Zn<sup>65</sup> en Circonio- $\beta$  se realizaron empleando el dispositivo descrito en el párrafo III.3.3. c2 . Este dispositivo, diseñado y construido especialmente, permitió estabilizar las muestras recociéndolas en la fase de alta temperatura y formar el par de difusión a la temperatura de difusión, en la muestra estabilizada. Este procedimiento tuvo por objeto minimizar todo posible efecto de la transformación de fase sobre la difusión.

Las mediciones se realizaron a temperaturas entre 1000°C y 1180°C.

La Tabla 28 describe las experiencias realizadas y contiene los resultados obtenidos.

TABLA 28

DIFUSION DE  $Zn^{65}$  EN  $Zr-\beta$

Material (Pureza)	Ensayo (Probeta)	Recocido de Estabilización		Recocido de		Difusión  $D_v$ ( $cm^2/seg$ )
		T°C	t	T°C	t	
Zr 49 (99,99%)	$Zn\beta$ -6	1150°C	5h	1178°C	1h 15min	$2,0 \times 10^{-8}$
Zr S (99,92%)	$Zn\beta$ -8	1130°C	5h	1126,5°C	1h 30min	$1,2 \times 10^{-8}$
Zr 49 (99,99%)	$Zn\beta$ -3	1100°C	24h	1100°C	3h	$8,2 \times 10^{-9}$
	$Zn\beta$ -9	1086°C	26h	1077°C	4h	$6,1 \times 10^{-9}$
Zr S (99,92%)	$Zn\beta$ -2	1080°C	24h	1028,5°C	4h	$3,3 \times 10^{-9}$
Zr 49 (99,99%)	$Zn\beta$ -7	1050°C	24h	1002,5°C	5h 45min	$2,6 \times 10^{-9}$

Para obtener los perfiles de penetración, empleamos el método de seccionamiento directo. Dos gráficos de penetración típicos aparecen en la Fig.34. Son sus características: ningún apartamiento de la linealidad y penetraciones desde  $2,8 \times 10^{-3}$  cm hasta  $4,0 \times 10^{-3}$  cm. La ausencia de toda anomalía en la zona inicial de los perfiles, es decir de toda barrera superficial para la difusión y en consecuencia, la ausencia de toda dispersión que esa barrera pudiera originar en el gráfico de Arrhenius es atribuible a la considerable solubilidad del Zn en  $Zr-\beta$  (Carlson et al, 1955).

Como prueba de la bondad de los recocidos de estabilización la Tabla 28 y Fig.33 muestran que los resultados de difusión no fueron afectados por un aumento de la temperatura o una prolongación del tiempo de estabilización. Asimismo los niveles de impurezas presentes no produjeron diferencias en los valores de  $D^{Zn}$  en  $Zr-\beta$ .

La siguiente ecuación expresa la dependencia con la temperatura de los coeficientes de difusión de  $Zn^{65}$  en  $Zr-\beta$ .

$$D_{Zn^{65}/Zr-\beta} = 8,2 \times 10^{-2} \exp \left( - \frac{43.900}{RT} \right) \text{ cm}^2/\text{seg}$$

El gráfico de Arrhenius correspondiente está representado en la Fig.33.

#### IV.3.c. Difusión de $Zn^{65}$ en Circonio. Discusión

La conducta del Cinc difundiendo en Circonio oscila entre el comportamiento de un soluto sustitucional (Ag) y la difusión intersticial propuesta para Cromo y Manganeso en Circonio.

La relación entre los radios atómicos de soluto y solvente para el sistema Zn/Zr está contenida en el área donde se superponen la zona de nuevas soluciones intersticiales y la zona de Hägg favorable a la aleación sustitucional. Fig.35.

Los valores en la Tabla 3 (Sección II.3) muestran que el ion  $Zn^{+2}$  es lo suficientemente pequeño como para ocupar, sin superposición de núcleos iónicos, los intersticios formados por los iones en las redes de Circonio alfa y Circonio beta.

Si comparamos las electronegatividades de Zn y Zr, ambas definidas en la escala de Pauling, vemos que el sistema Zn/Zr satisface la condición de solvente electropositivo. Tabla 4. (Sección II.3).

La tercera condición para la solubilización intersticial de un metal en otro exige baja valencia de soluto. Aceptamos, en primera aproximación, para el Zn como soluto en Zr, la bivalencia propuesta por Barrett y Massalski (1966). Tabla 5 (Sección II.3).

Tal como para difundentes intersticiales la difusividad de Zn en Circonio es casi insensible a la transformación de fase del solvente y del anterior análisis resulta que el Zn puede ocupar los intersticios en la red de Circonio.

La Tabla 29 compara la relación de difusividades en ambas fases del Zr para Zn y otros solutos intersticiales y sustitucionales.



TABLA 29

Referencias	Soluto	Modo de Disolución	$\left[ \frac{D_{\text{Soluto Zr-}\beta}}{D_{\text{Soluto Zr-}\alpha}} \right]_{T_{\text{Transf.}}}$
Este trabajo	Cr	Disociativo	0,2
	Mn	"	0,8
	Zn		3,5
	Ag	Sustitucional	24,5
Federer et al, 1963	Nb	"	~26,2
Dyment et al, 1968			

Nota: El caso del Nb será discutido en el Capítulo V de Conclusiones Generales.

La energía de activación para la difusión de  $\text{Zn}^{65}$  en Circonio-alfa, excede en 26,5 Kcal el valor de la energía de activación de autodifusión medida por Dyment et al (1968) y coincide con el más grande de los valores obtenidos por otros autores en autodifusión. Flubacher (1963) Lyashenko et al (1959).

Magnitud comparable e igual signo tienen las diferencias entre las energías de activación para la difusión de Ag y los distintos valores de la energía de activación para autodifusión en Zr-alfa.

En cambio, cuando el soluto difunde intersticialmente -Cr y Mn- la energía de activación de heterodifusión es comparable a la energía de autodifusión medida por Dyment et al (1968), y mucho menor que el más grande de los valores obtenidos por otros autores en autodifusión.

En Circonio-beta la energía de activación para la difusión de  $\text{Zn}^{65}$  excede en 16,2Kcal el valor de la energía de activación para autodifusión a temperaturas menores que 1200°C.

El Cinc difunde en la fase  $\alpha$  del Circonio con una energía de activación menor en 9,6 Kcal que la energía de activación para difusión de Cinc en la fase  $\beta$ .

Ambas características -entalpías de difusión elevadas y sensibles a la transformación de fase del solvente- sugieren disolución y difusión sustitucional del Cinc en Circonio.

La Tabla 30 reúne y compara los valores de las energías de activación para autodifusión de Zr y heterodifusión de Zn, solutos intersticiales -Cr y Mn- y sustitucionales -Ag- en Circonio.

TABLA 30

TABLA COMPARATIVA DE ENERGÍAS DE ACTIVACION

a) Heterodifusión vs Autodifusión

<u>Zr-<math>\alpha</math></u>					
Referencias (Auto- difusión)	Auto- difusión Q(Kcal/Mol)	Sustitucional $\Delta Q$ (Kcal/Mol) Ag <sup>110</sup>	Zn <sup>65</sup> $\Delta Q$ (Kcal/Mol)	Intersticiales Cr <sup>51</sup> $\Delta Q$ (Kcal/Mol)	Mn <sup>54</sup> $\Delta Q$ (Kcal/Mol)
Dymant et al, 1968	27,0	17,7	26,5	3,1	3,2
Flubacher, 1963	45,5	0,8	8,0	-15,4	-15,3
Lyashenko et al, 1959	52,0	-7,3	1,5	-21,9	-21,8

<u>Zr-<math>\beta</math></u>					
Referencias (Auto- difusión)	Auto- difusión Q(Kcal/Mol)	Sustitucional $\Delta Q$ (Kcal/Mol) Ag <sup>110</sup>	Zn <sup>65</sup> $\Delta Q$ (Kcal/Mol)	Intersticiales Cr <sup>51</sup> $\Delta Q$ (Kcal/Mol)	Mn <sup>54</sup> $\Delta Q$ (Kcal/Mol)
Federer et al, 1963					
Kidson, 1965	27,7	5,0	16,2	4,4	5,3

b) Heterodifusión en ambas fases

Mecanismo de Difusión Propuesto	Soluto	Difusión del soluto en Zr		
		Zr- $\alpha$ Q(Kcal/Mol)	Zr- $\beta$ Q(Kcal/Mol)	$[Q(\alpha) - Q(\beta)]$ Kcal/Mol
Intersticial	Cr	30,1	32,1	-
	Mn	30,2	33,0	-
	Zn	53,5	43,9	9,6
Sustitucional	Ag	44,7	32,7	12

Por otra parte, la menos rápida difusividad y mayor valencia del Zn en Zr comparado con Cr y Mn inducen a concluir que el Zn es en Zr un difundente intersticial ya que, en sistemas que poseen carácter intersticial, la heterodifusividad medida crece, al disminuir la valencia del soluto. (Anthony, 1969).

Lo anterior parecería indicar la operatividad de un mecanismo combinado intersticial-sustitucional:  $D_m = D_i X_i + D_s X_s$  con igual importancia en el mismo rango de temperaturas para los términos  $D_i X_i$  y  $D_s X_s$ . Esto originaría sin embargo, en el gráfico de Arrhenius una curvatura no observada experimentalmente.

Todo el análisis precedente induce a proponer que el Cinc, disuelto disociativamente en Circonio, difunde en él por el mecanismo de pares fuertemente ligados soluto intersticial-vacancia sugerido por Miller (1969), Santos (1974), para la difusión de Cadmio en Pb. El átomo de soluto se mueve desde una posición sustitucional a una posición intersticial adyacente dejando tras sí una vacancia. Un átomo de solvente vecino próximo intercambia con la vacancia y el átomo de soluto intersticial ocupa entonces la nueva posición de la vacancia, completando el intercambio.

Acorde con esta proposición el orden de magnitud de la relación entre difusividades de Cd y Pb en plomo:  $D_{Pb}^{Cd^{115m}} / D_{Pb}^{Pb^{208}} \approx 20 - 100$ , y el orden de magnitud de la relación entre difusividades de Zn y Zr en Circonio-alfa son comparables.

La Tabla 31 contiene valores de la relación de difusividades de Zn y Zr en ambas fases del Circonio.

Midiendo el realce de autodifusión del solvente en aleaciones diluídas de Zn en Zr podría verificarse experimentalmente el mecanismo propuesto. Pero la muy baja solubilidad de Zn en Circonio y la formación de compuestos de Zr/Zn requeriría el desarrollo de técnicas experimentales muy sofisticadas.

TABLA 31

Zn<sup>65</sup> en Zr- $\alpha$

T°C	$\frac{D_{Zn^{65}}}{D_{Zr-\alpha}} / \frac{D_{Zr^{95}}}{D_{Zr-\alpha}}$	Referencias (Autodifusión)
830°C	54	{ Dymment et al, 1968
795°C	26	
763°C	21	
827°C	18	{ Lyashenko et al, 1959
740°C	14	
863°C	67	{ Flubacher, 1963
749°C	43	

Zn<sup>65</sup> en Zr- $\beta$

T°C	$\frac{D_{Zn^{65}}}{D_{Zr-\beta}} / \frac{D_{Zr^{95}}}{D_{Zr-\beta}}$
1000°C	1,8
1098°C	2,7
1130°C	2,7
1180°C	4,5
947°C	Intersectan las rectas de Arrhenius
963°C	0,46

#### IV.4. Difusión de Fe<sup>59</sup> en Zr - Resultados y discusión

##### IV.4.a. Resultados

Realizamos dos experiencias de difusión de Fe<sup>59</sup> en Circonio- $\alpha$  : una de ellas -Fe-1-, recociendo a 618°C durante 24 hs. 56 min. y otra -Fe-2-, recociendo a 823°C durante 30 min. Para obtener el perfil de penetración empleamos en ambas experiencias el método de seccionamiento directo.

En ambos casos trabajamos con Circonio de pureza 99,92%. El análisis espectrográfico indica que el material posee un contenido de 180 ppm de Fe.

TABLA 32

Material	Impureza	ppm	% peso	% atómico
Zr S 99,92%	Fe	180	0,018	0,0295

Ese contenido de Fe es menor a 823°C que la solubilidad de Fe en Zr y a 618°C, mayor que ella. La solubilidad de Fe en Zr- $\alpha$  es  $\approx$  0,033 % atómico a  $795 \pm 5^\circ\text{C}$  y 0,02 % atómico a 700°C. (Tanner et al, 1959).

Las muestras empleadas, estabilizadas en fase  $\alpha$  por un prolongado recocido eran policristales de tamaño de grano 1,5 mm (Fe-2) y 1,7 mm (Fe-1).

En el recocido a 823°C -de breve duración- obtuvimos el par de difusión a la temperatura de difusión, empleando la técnica descrita en el parágrafo III.3.3.C1. En la experiencia a 618°C, obtuvimos el par de difusión por electrodeposición y realizamos el recocido de difusión usando la técnica convencional, descrita en el parágrafo III.3.3.a).

La Fig.36 contiene los perfiles de penetración obtenidos.

Las difusividades medidas, junto con otros valores extraídos de la bibliografía se representaron en el gráfico de Arrhenius de la Fig.37. El gráfico de penetración correspondiente al ensayo Fe-2 consiste en una zona inicial anómala, de profundidad  $1,2 \cdot 10^{-3}$  cm, atribuible a retención de trazador por óxido superficial, seguida por la zona de comportamiento gaussiano de cuya pendiente calcula-

mos el coeficiente de difusión.

En el perfil obtenido de la muestra Fe-1, aparece, luego de la compleja zona anómala inicial, una curva bien resuelta en dos gaussianas de pendientes próximas, que intersectan a una profundidad de  $3,82 \cdot 10^{-2}$  cm. Dos valores de la difusividad se obtuvieron de esta experiencia.

La Fig. 38 contiene las autoradiografías correspondientes a la experiencia Fe-1 en la misma secuencia con que fueron obtenidas.

La Fig.39 reproduce una fotomicrografía de la probeta Fe-1 pre-recocida.

Las imágenes autoradiográficas visualizan dos fenómenos que afectan a la difusión de  $\text{Fe}^{59}$  en Circonio-alfa: posible anisotropía, manifiesta en el distinto ennegrecimiento de diferentes granos y segregación a los límites de grano visible en el ennegrecimiento de esos límites y en el vaciamiento alrededor de ellos.

Comparando la fotomicrografía en la Fig.39 con la autoradiografía obtenida luego del recocido -Fig.38 a- es evidente que las zonas de segregación son los bordes de grano.

La Tabla 33 resume las experiencias realizadas y los resultados obtenidos.

TABLA 33

Material (Pureza)	Probeta Denominación	TG (mm)	t	T°C	Dv $\frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$
Zr S 99,92%	Fe-1	1,7	24h 56min	618°C	$3,59 \times 10^{-9}$
					$5,4 \times 10^{-9}$
	Fe-2	1,5	30min	823°C	$2,9 \times 10^{-7}$

#### IV.4.b. Discusión

##### IV.4.b<sub>1</sub>. Caracterización de la conducta de difusión del Fe en Circonio

El Fe puede ocupar sin superposición de núcleos iónicos los intersticios formados por los iones en las redes hcp y bcc del Circonio. Tabla 3 (Sección II.3).

El valor de la relación entre radios atómicos de Fe y Zr está contenido dentro de la zona que definen en el gráfico de Hägg las nuevas soluciones intersticiales. Fig.40.

Finalmente, el Fe se comporta en Zr, como un soluto de baja valencia (Barrett, Massalski, 1966), y menos electropositivo que el solvente. Tablas 4 y 5 (Sección II-3).

Todo esto significa que el sistema Fe/Zr cumple con las condiciones para la solubilidad intersticial. (Anthony et al, 1969).

Es esperable entonces que el Fe difunda intersticialmente en Zr.

Nuestros resultados experimentales satisfacen esa expectativa, pues el Fe difunde en Circonio como impureza ultra-rápida.

La relación entre la difusividad del Fe<sup>59</sup> y la autodifusividad en Zr- $\alpha$  es más grande que cinco órdenes de magnitud. Fig.37 y Tabla 34.

TABLA 34

Zr <sup>95</sup>	T°C		$\frac{D_{Fe^{59}}}{D_{Zr-\alpha}}$	Referencias (Autodifusión)
	Fe <sup>59</sup>	Zr <sup>95</sup>		
830	823		$3,7 \times 10^5$	Dymant et al, 1968
827	<del>823</del>		$10^5$	Lyashenko et al, 1959
823	<del>823</del>		$6,2 \times 10^5$	Flubacher, 1963

##### IV.4.b<sub>2</sub>. Segregación y difusión intersticial del Fe en Zr- $\alpha$

D.Turnbull y R.E.Hoffman, midieron la autodifusividad de Ag en límites intercristalinos de bicristales y aplicando el modelo de dislocaciones para bor-

des de grano demostraron que la difusión es más rápida en líneas de dislocaciones que en el interior de la red metálica vecina. Turnbull y Hoffman (D. Turnbull, R. E. Hoffman, 1954) y luego Hart (Hart, 1957), supusieron que las dislocaciones presentes en monocristales debían realzar, a temperaturas relativamente bajas, la autodifusividad en volumen.

Hart (Hart, 1957), elaboró esta idea adoptando el siguiente modelo: un átomo difunde al azar en la matriz hasta que encuentra una dislocación, permanece un tiempo en la vecindad de la dislocación donde recorre una cierta distancia cuadrática media, vuelve a la matriz y repite el procedimiento. En autodifusión, la fracción de tiempo que los átomos permanecen en la vecindad de las dislocaciones es igual a la fracción de sitios de red en la región de las dislocaciones.

Mortlock (Mortlock, 1960), desarrolló el modelo de Hart, para difusión de impurezas, teniendo en cuenta que la fracción de tiempo que el soluto permanece en la dislocación depende no sólo de la fracción de sitios de red en las dislocaciones, sino también de la tendencia del soluto a segregarse en las dislocaciones. Mediciones de heterodifusión (Mackliet, 1958) probaron que el realce en la difusividad de solutos sustitucionales en un dado solvente es significativo cuando la solubilidad del soluto sustitucional es pequeña.

En abierto contraste con esa conducta, la energía de activación medida para la difusión de solutos intersticiales -C,N,H- aumenta con la densidad creciente de dislocaciones en la red del solvente (Ferro, 1957) (Kristhal et al, 1964), y la penetración del soluto intersticial -C- es menor en muestras deformadas. (Golikov, Matosyan, 1968).

Zemskiy et al (1972) interpretaron estos resultados:

"Cuando las impurezas intersticiales difunden en un metal con alto contenido de dislocaciones, átomos del flujo de difusión son capturados por las dislocaciones donde tienden a formar segregados, y las zonas de segregación son sumideros del intersticial difundente".

Con esta idea, Zemskiy (Zemskiy et al, 1972) midió la difusividad de C a distintas temperaturas, en una aleación martensítica, con alto contenido de dislocaciones y baja concentración de C (Fe/10% Ni/0,3% C) y obtuvo, empleando el método de cálculo por él desarrollado, la dependencia con la temperatura de los coeficientes de difusión de carbono y de los coeficientes de segregación de carbono en las dislocaciones. La conducta, bien definida, del sistema Fe/Zr: solubilidad intersticial, ultrarápida difusividad y segregación del soluto a los bordes de grano, nos indujo a interpretar las experiencias de difusión de Fe<sup>59</sup> en Circo



nio-  $\propto$  a la luz de las ideas de Zemskiy et al.

Con ese objeto adaptamos el modelo matemático desarrollado por Zemskiy et al, a las condiciones de contorno de nuestras experiencias.

La concentración de soluto como función del tiempo y la penetración obedece a la siguiente ecuación de difusión, que incluye la presencia de sumideros:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \alpha c \quad (1) \text{ (Zemskiy et al 1972)}$$

donde D es el coeficiente de difusión, x la distancia de penetración, t el tiempo y  $\alpha$  el coeficiente de captura de los átomos difundentes por los segregados.

Las condiciones experimentales en este trabajo son las de una fuente instantánea. Es decir, las condiciones de contorno e inicial, son respectivamente:

$$\int_0^{\infty} c dx = M \quad (2)$$

$$c(x, 0) = 0 \quad (3)$$

donde M es la cantidad total de material difundente.

Obtuvimos la solución de la ecuación (1) aplicando el método descrito por Carslaw y Jaeger (1959):

$$c = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \left\{ e^{-\frac{x^2}{4Dt}} + \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \left[ e^{-\frac{1}{4} \alpha t} \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{\alpha t} \right) - e^{-\frac{1}{4} \alpha t} \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{\alpha t} \right) \right] \right\} \quad (4)$$

donde  $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$  y  $\eta = \sqrt{\alpha t}$

Multiplicando la ecuación (4) por  $\frac{x}{M}$  resulta:

$$\begin{aligned} \frac{cx}{M} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} z \left\{ e^{-\frac{1}{4} \alpha t} + \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \left[ e^{-\frac{1}{4} \alpha t} \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{\alpha t} \right) - e^{-\frac{1}{4} \alpha t} \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{\alpha t} \right) \right] \right\} = (5) \\ &= z f_p(z) = F_p(z) \end{aligned}$$

La Fig. 41 contiene diferentes gráficos de  $F_p(z)$  vs z para varios valores de p. Es interesante señalar algunos aspectos de esta función. Ella varía sustancialmente hasta  $z = 2,5$ ; este límite decrece con p creciente. Para valores

pequeños de  $p$ , el máximo de  $F_p$  decrece con  $p$  creciente:  $F_{\max} \sim \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-(0,5+p^2)}$  y aparece en  $z \sim \frac{1}{\sqrt{2}}$ . Para valores grandes de  $p$  el máximo tiene un mismo valor,  $F_{\max} \sim \frac{1}{\sqrt{\pi}} e$ , pero los valores de  $z_{\max}$  decrecen con  $p$  creciente. Entonces el gráfico de valores experimentales de  $\frac{cx}{M}$  vs  $x$  permite una primera estimación del valor de  $p$  cuando  $p$  es pequeño y de una cota inferior cuando  $p$  es grande.

Dentro del 3%

$$f_p(z) \sim \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-p^2 - z^2} \quad (6)$$

cuando  $p \lesssim 0,5$  y  $z \gtrsim 6 (p - 0,16)$  y

$$f_p(z) \sim \frac{2}{\sqrt{\pi}} p e^{-2p^2} \quad (7)$$

dentro de la misma aproximación para  $p > 2$  y  $z - p \lesssim -1,5$ .

El rango intermedio de valores de  $p$  es relativamente pequeño y puede reducirse aún más si el error permitido es mayor. Es posible pensar en un rango de valores de  $p$  donde ambas aproximaciones se cumplan para algunos valores comunes de  $z$ , pero el error en  $D$  sería entonces apreciable.

Si  $p$  es muy pequeño, de modo que los puntos experimentales obedecen a la ecuación (6), el valor de  $D$  se obtiene a partir de la pendiente de la recta  $\ln f_p$  vs  $x^2$ , sin necesidad de conocer el valor exacto de  $p$ . Una cota superior de  $p$  puede siempre determinarse, con tanto mayor precisión cuanto más exactamente se determine el máximo de  $(cx/M)$ .

En cambio, para  $p > 2$  es obvio de la Fig.41 y de la ecuación (7) que  $p$  y  $D$  no pueden obtenerse separadamente puesto que no se puede determinar el máximo de  $\frac{cx}{M}$  con la necesaria precisión. Por ejemplo,  $F_{\max} = 0,210$  cuando  $p = 2$  y  $F_{\max} = 0,208$  cuando  $p = 6$  y esa variación en  $p$  origina una diferencia de un orden de magnitud en los correspondientes  $D$ .

Para el rango intermedio de valores de  $p$ , donde las aproximaciones descritas no se cumplen, los valores de  $p$  y  $D$  pueden determinarse aplicando el siguiente método gráfico:

En la Fig.42 representamos los máximos exactos de  $F_p$  -cuyos valores aparecen en la Tabla 35- relacionándolos con  $z(F_{\max})$  para todos los valores de  $p$  desde  $p = 0$  hasta  $p$  infinito.

TABLA 35

MAXIMOS DE LA FUNCION  $F_p(z)$

$p$	$F_{\max}$	$z(F_{\max})$
0	0,484	0,707
0,1	0,482	0,706
0,2	0,474	0,704
0,3	0,460	0,700
0,4	0,440	0,690
0,5	0,414	0,675
0,6	0,393	0,660
0,7	0,368	0,638
0,8	0,342	0,612
0,9	0,317	0,580
1,0	0,295	0,542
1,1	0,275	0,500
1,2	0,258	0,460
1,3	0,244	0,422
1,4	0,240	0,390
1,5	0,226	0,358
1,6	0,220	0,328
1,7	0,216	0,304
1,8	0,213	0,283
1,9	0,211	0,270
2,0	0,210	0,248
2,1	0,209	0,230
2,2	0,208	0,220
2,5	0,208	0,200
3,0	0,208	0,170
$\infty$	0,20755	0

Una primera estimación de  $p$  puede hacerse, a partir del máximo aparente de la curva experimental  $\frac{Cx}{M}$  con ayuda de la Fig.42. Entonces el  $z(F_{\max})$  correspondiente -interpolado en la Fig.42- y el valor de  $x$  para el valor máximo de la curva experimental  $(\frac{Cx}{M})_{\max}$  -  $x \left[ (\frac{Cx}{M})_{\max} \right]$  - dan un valor de  $D$ .

A continuación deben representarse en un mismo gráfico la curva teórica  $F_p(z)$  y los valores experimentales de  $\frac{Cx}{M}$  (cuyos correspondientes  $z$  se calculan a partir de los valores experimentales de  $x$ , con el valor obtenido de  $D$ ).

Este gráfico muestra cuan bien ajusta la curva teórica los puntos experimentales. Luego con el método de error y prueba, podría lograrse mejor aproximación. Sin embargo, la aplicación a nuestros resultados del método gráfico aquí descrito demostró que la primer aproximación a los valores de  $p$  y  $D$  es lo suficientemente buena como para obviar cálculos posteriores.

Aplicamos el modelo recién descrito a nuestras experiencias de difusión de  $Fe^{59}$  en  $Zr-\alpha$ :

#### Experiencia Fe-1 (618°C)

En esta experiencia el Fe segregó en los bordes de grano. Esa segregación, dado que el Fe se comporta como soluto intersticial en Zr implica la captura de átomos del flujo de difusión y la concentración debe obedecer a la ecuación (1).

$M$  fue calculado con el gráfico  $c$  vs  $x$  usando:

- los valores experimentales
- una extrapolación al origen de la curva a continuación de la zona anómala inicial.

Obtuvimos prácticamente el mismo valor en ambos casos.

La Fig.43 muestra el gráfico de  $\frac{Cx}{M}$  vs  $x$ .

El máximo de esa función es  $(\frac{Cx}{M})_{\max} \sim 0,414$  y está en  $x = 2,7 \cdot 10^{-2}$  cm. Comparando ese gráfico con la Fig.42, se obtuvo:  $p = 0,51$  y  $z_{\max} = 0,67$ ; el valor de  $D$  es entonces

$$D = \frac{x_{\max}^2}{4 t z_{\max}^2} = 4,52 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{seg.} \quad (8)$$

Las Figs. 44 y 45 muestran que la curva calculada  $F_{0,51}(z)$  se ajusta muy bien a los puntos experimentales.

El coeficiente de difusión obtenido en (8) es aproximadamente el promedio

de los dos coeficientes de difusión obtenidos con las pendientes de las dos rectas del perfil de penetración  $\lg c$  vs  $x^2$  -Fig.36 y Tabla 33-.

Es un valor único de la difusividad, capaz de explicar con este modelo la conducta de  $c$  vs  $x^2$  y de ajustar correctamente los puntos experimentales del perfil de penetración.

#### Fe-2 (823°C)

En esta experiencia, no era esperable la segregación puesto que el contenido de Fe como impureza en la muestra, era menor que el límite de solubilidad del Fe en Zr a 823°C. Del perfil de penetración:  $\lg c$  vs  $x^2$  -Fig.36- obtuvimos el valor de  $D = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{seg}$ . La Fig.46 muestra el excelente acuerdo de los puntos experimentales y de algunos valores extrapolados en el perfil de penetración con la función calculada  $F_p(z)$  vs  $z$  para  $p = 0$ .

La aplicación de las ideas de Zemskiy a nuestros resultados, revela en un sistema íntegramente metálico, una diferente característica de difusión de solutos intersticiales:

A temperaturas en que el contenido de Fe excede el límite de solubilidad en Circonio -Fe-1, 618°C- el Fe segrega en los bordes de grano -Fig.38- y es la ecuación con sumideros  $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \alpha c$  (donde  $\alpha$  es el coeficiente de captura del difundente por segregación) quien describe la variación de concentración del intersticial con el tiempo y la coordenada.

#### IV.4.b3. Entalpía de activación para la difusión de $\text{Fe}^{59}$ en Zr- $\alpha$

Tal como se ve en la Fig.37 los coeficientes de difusión de  $\text{Fe}^{59}$  en Zr- $\alpha$  medidos en este trabajo coinciden con los obtenidos por Hood et al (Hood, 1972) empleando también el método de seccionamiento directo, trabajando en un ámbito menor de temperaturas, con Zr- $\alpha$  policristalino, comparable por su pureza y tamaño de grano al material utilizado en nuestro trabajo.

En cambio, hay alguna discrepancia entre nuestros resultados y las difusividades medidas por Blinkin et al (1964) en Circonio-iodide entre 750°C y 840°C, empleando simultáneamente los métodos de absorción y de conteo de actividades residuales. Blinkin pre-recocía las muestras de Circonio en fase beta, a 1250°C durante 3 hs. Ese pre-recocido, difiere de la prolongada estabilización en alto

de la fase alfa a que fueron sometidas nuestras probetas.

En la Fig.37 reproducimos las rectas de Arrhenius obtenidas por Pavlinov (1967) y Blinkin (1964) para la difusión de  $\text{Fe}^{59}$  en  $\text{Zr-}\beta$  a temperaturas entre  $900^{\circ}\text{C}$  y  $1400^{\circ}\text{C}$  y  $890^{\circ}\text{C}$  y  $1100^{\circ}\text{C}$  respectivamente.

La coincidencia entre los valores de  $D_{\text{Zr-}\alpha}^{\text{Fe}^{59}}$  medidos en este trabajo y los obtenidos por G.M.Hood et al (1972), la similitud entre las condiciones experimentales en ambas investigaciones y el amplio rango de temperaturas en que se midió, permiten aproximar con esas difusividades la recta de Arrhenius para la difusión de Fe en  $\text{Zr-}\alpha$  - Fig.37- y estimar el valor de la energía de activación. Ese valor estimado y el valor medido por Blinkin et al (1964) son comparables a los valores de energía de activación para la difusión de impurezas sustitucionales, ejemplo: Ag en  $\text{Zr-}\alpha$  (Tabla 36).

TABLA 36

Soluto	Q Kcal/Mol	Referencias
$\text{Fe}^{59}$	42,4	Este trabajo y Hood, 1972 (valor estimado)
$\text{Fe}^{59}$	48,0	Blinkin et al, 1964
$\text{Ag}^{110}$	44,7	Este trabajo

En lo que antecede demostramos que en la experiencia a  $618^{\circ}\text{C}$ , el proceso de difusión de Fe se vió afectado por la segregación en borde de grano ya que esa segregación significó la captura de átomos desde el flujo de difusión. La pureza del Circonio empleado y la temperatura de trabajo inducen a suponer que la segregación debió afectar a la difusión en la experiencia realizada por G.M. Hood (1972) a  $700^{\circ}\text{C}$  (Tabla 37).

TABLA 37

Material	Impureza	p.p.m.	% peso	% atómico	T de difusión	Solubilidad a la T de difusión (% atómico)
Zr	Fe	280	0,028	0,0458	700°C	0,02

Parece entonces aceptable suponer que el elevado valor de la energía de activación estimada es una consecuencia del hecho de que las difusividades medidas en este trabajo y por G.M.Hood (1972) son valores disminuídos por efecto de segregación del difundente intersticial.

#### IV.5. Difusión de $\text{Co}^{60}$ en Zr- $\alpha$

##### IV.5.a. Resultados

Estudiamos la difusión de  $\text{Co}^{60}$  en Zr- $\alpha$  en el ámbito de temperaturas comprendido entre 624°C y 803,5°C.

Los pares de difusión fueron obtenidos y los recocidos de difusión realizados con las técnicas descritas en el parágrafo III.3.3.(a).

Los perfiles de penetración se obtuvieron empleando el método de seccionamiento directo.

La Tabla 38 resume las experiencias realizadas y los resultados obtenidos.

La Fig. 47 reproduce los perfiles de penetración correspondientes a la muestra homogeneizada a 803,5°C (ensayo Co-1). Esos perfiles se obtuvieron seccionando la muestra desde la interfase inicial hasta  $4,15 \times 10^{-2}$  cm y desde la superficie opuesta a esa interfase hasta  $3,49 \times 10^{-2}$  cm.

La Fig.48 contiene el perfil de penetración correspondiente a la probeta homogeneizada a 653,5°C (ensayo Co-2). En ambas figuras el valor constante (independiente de la distancia) de la actividad específica revela la distribución homogénea de difundente en las probetas.

TABLA 38

DIFUSION DE  $\text{Co}^{60}$  EN  $\text{Zr-}\alpha$

Material (Pureza)	Ensayo (Probeta)	Tamaño de Grano (mm)	T°C	t	$D_v$ $\text{cm}^2/\text{seg.}$	Perfil de penetración (Fig. N°)
Zr S						
99,92%	Co-1	1,8	803,5	30h	Homogeneizada	47
	Co-2	1,5	653,5	50h	Homogeneizada	48
	Co-5	1,8	655,5	6h	$1,6 \times 10^{-8}$	49 a
	Co-4	1,2	644	51min	$\left\{ \begin{array}{l} 1,6 \times 10^{-8} \\ 1,4 \times 10^{-9} \end{array} \right\}$	51
	Co-3	1,8	624	2h 41min	$\left\{ \begin{array}{l} 8,4 \times 10^{-10} \\ 5,5 \times 10^{-9} \end{array} \right\}$	50
Zr 49						
(99,99%)	Co-8	2,1	761	15min 30s	$2,1 \times 10^{-6}$	49 b

Las Figs. 49 a y 49b reproducen los gráficos de penetración obtenidos en los ensayos Co-5 y Co-8. Ambos gráficos muestran una zona inicial anómala de profundidad  $3 \times 10^{-3}$  cm, atribuible a retención de trazador por óxido superficial, seguida por la zona de comportamiento gaussiano. Esta última se caracteriza por una gran profundidad de penetración  $4 \times 10^{-2}$  cm y  $1,27 \times 10^{-2}$  cm- y ningún apartamiento de la linealidad.

Los perfiles de penetración en las Figs. 50(1) y 51(1) corresponden a los ensayos Co-3 y Co-4. Consisten en una zona inicial anómala de profundidad  $10^{-3}$  cm, seguida por una zona de leve curvatura, bien resuelta en dos gaussianas de distinta pendiente.

En los ensayos Co-3 y Co-4, al concluir el seccionamiento, obtuvimos primero autoradiografías de las muestras y luego fotomicrografías iluminando con luz polarizada. Las fotomicrografías fueron obtenidas antes y después de un breve pulido químico de las probetas. En las autoradiografías el ennegrecimiento



inhomogéneo indica que el difundente está concentrado en zonas de las probetas y comparándolas con las fotomicrografías vemos que esas zonas coinciden con granos cristalinos. Estas observaciones inducen a suponer que a distancias grandes de la interfase inicial la actividad de la muestra proviene sólo del radiosoluto que ha difundido en aquellos granos cuyos ejes de rápida difusividad están favorablemente orientados.

Las Figs. 52 y 53 reproducen las autoradiografías y fotomicrografías obtenidas de las muestras en los ensayos Co-3 (a  $1,79 \times 10^{-2}$  cm desde la interfase inicial) y Co-4 (a  $x = 1,71 \times 10^{-2}$  cm). Ambas figuras señalan la coincidencia de los granos cristalinos con las zonas activas de las probetas.

Las difusividades de  $\text{Co}^{60}$  en Zr policristalino medidas a  $761^\circ\text{C}$ ;  $655,5^\circ\text{C}$ ;  $644^\circ\text{C}$  y  $624^\circ\text{C}$  se representaron en la Fig.54. En ella incluimos la recta de Arrhenius para la difusión de  $\text{Co}^{60}$  en Zr- $\beta$  (Kidson, 1969) y las difusividades de  $\text{Co}^{60}$  en Zr- $\alpha$  monocristalino medidas por Hood a  $538^\circ\text{C}$  (Hood et al, 1972).

#### IV.5.b. Discusión

El Co como soluto en Zr- $\alpha$  y Zr- $\beta$  cumple con las condiciones propuestas para la solubilización intersticial de un metal en otro.

Así, el ión Co es lo suficientemente pequeño como para ocupar, sin superposición de núcleos iónicos, los intersticios formados por los iones en la red de Zr (Tabla 3, Sección II.3).

Además, tal como indica la Fig.55 el valor de la relación entre los radios atómicos de Co y Zr está contenido en la zona del gráfico de Hägg definida por las nuevas soluciones intersticiales.

Aceptamos, en primera aproximación, para el Co disuelto en Zr, la valencia propuesta por Barrett y Massalski (Tabla 5, Sección II.3).

El Zr es un elemento electropositivo y la electronegatividad del Co es mayor que la del Zr, ambas en escala de Pauling (Tabla 4, Sección II.3).

La Tabla 39 contiene los valores de la relación entre las difusividades de  $\text{Co}^{60}$  en Zr- $\alpha$  y la autodifusividad del Zr a  $624^\circ\text{C}$  y  $761^\circ\text{C}$ . Esos valores varían entre 4 y 7 órdenes de magnitud.

TABLA 39

$\frac{D_{Co^{60}}}{D_{Zr-\alpha}}$ (624°C)	$\frac{D_{Zr^{95}}}{D_{Zr-\alpha}}$ (761°C)	Referencias de Autodifusión
	$5 \times 10^6$	Dymment et al, 1968
$5 \times 10^4$	$6 \times 10^6$	Lyashenko et al, 1959
	$2 \times 10^7$	Flubacher, 1963

La ultra-rápida difusividad de Co en Zr- $\alpha$  obliga a concluir que, acorde con el anterior análisis sobre las condiciones para dilución intersticial, el Co se disuelve disociativamente y difunde vía mecanismo intersticial en la red de Zr.

La difusión de Co en Zr- $\beta$  (b.c.c.) fue estudiada por Kidson et al (Kidson, Young, 1969) en el rango de temperaturas comprendido entre 920°C y 1700°C, en Zr policristalino de pureza 99,99%. Kidson señala: "la difusividad de Co<sup>60</sup> en Zr- $\beta$  es notablemente alta. A 160°C por debajo del punto de fusión es igual a los valores usualmente asociados con metales líquidos".

Por otra parte, E.Santos (1974) suponiendo que opera en heterodifusión el mecanismo de pares soluto intersticial-vacancia (Miller, 1969) (Miller et al, 1969), determinó para redes b.c.c. la expresión del realce lineal de la autodifusión del solvente ( $b_{11}^{SV}$ ) en aleaciones diluídas. Para aleaciones Zr-Co el valor experimental del realce ( $b_{11}^{experimental}$ ) (Kidson, Kirkaldy, 1969) es un orden de magnitud menor que el mínimo valor posible si operase en heterodifusión el mecanismo de vacancias (modelos de Le Claire (1970) y Jones-Le Claire (1972)) y es ligeramente menor que el mínimo valor previsible a partir del modelo de pares fuertemente ligados. E.Santos concluye que existe una fuerte contribución de intersticiales libres a la difusión de Co en Zr- $\beta$ .

Una característica destacable en nuestras experiencias con Co<sup>60</sup> (ensayos Co-3 y Co-4) es:

- en los perfiles de penetración la leve curvatura que pudimos resolver en dos gaussianas de pendientes distintas. Esas dos rectas condujeron a

obtener dos coeficientes de difusión diferentes en un mismo ensayo.

- b) La difusión de soluto -a grandes distancias de la interfase inicial- únicamente en los granos de orientación más cercana a algún eje cristallino de rápida difusividad (Figs. 52 y 53).

Es decir, la difusión de Co en Zr h.c.p es anisotrópica.

Considerando ese efecto de anisotropía los perfiles de penetración de los ensayos Co-3 y Co-4 pueden analizarse más exhaustivamente:

La concentración del difundente en sólo algunos granos cristalinos a distancias importantes de la interfase inicial, permite suponer que la difusión ocurre independientemente en los diferentes granos a causa de que los granos más ennegrecidos poseen en la muestra la orientación más próxima al eje de rápida difusividad. Por otra parte, en los granos de orientación menos favorable la concentración de difundente se hace poco importante a pequeñas profundidades de penetración.

Resulta entonces que la primera zona en los perfiles Co-3 y Co-4 posee aún ligera curvatura, pues corresponde a la suma de la difusión según al menos dos orientaciones diferentes:

$$c = c_1 + c_2 = \frac{M}{n\sqrt{\pi D_1 t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_1 t}\right) + \frac{M}{m\sqrt{\pi D_2 t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_2 t}\right)$$

donde n y m son el número de granos cristalinos de cada orientación. La segunda zona, en cambio, es la gaussiana correspondiente a la difusión únicamente en los granos cristalinos más favorablemente orientados: a  $x > 7,52 \times 10^{-2}$  cm (Co-4) y  $x > 9,84 \times 10^{-2}$  cm (Co-3) es

$$c \sim c_2 = \frac{M}{m\sqrt{\pi D_2 t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_2 t}\right)$$

La difusividad de  $\text{Co}^{60}$  en los granos de orientación más favorecida en segundo término ( $D_1$ ) pudo entonces obtenerse restando las concentraciones extrapoladas de las concentraciones medidas a distancias menores que  $x = 7,52 \times 10^{-2}$  cm (Co-4) y  $x = 9,84 \times 10^{-2}$  cm (Co-3).

Las Figs. 50(2) y 51(2) muestran los resultados de este análisis: los puntos correspondientes a la primera zona del perfil en ambas muestras se alinean ahora con mejor correlación y mayor pendiente (más baja difusividad).

La Tabla 40 contiene los coeficientes de difusión de  $\text{Co}^{60}$  medidos en los ensayos Co-3 y Co-4 para las orientaciones más favorables ( $D_2$ ), para las orientaciones favorables en segundo término ( $D_1$ ) y a partir de la primera zona del perfil  $\log c$  vs  $x^2$  sin separar la contribución de la orientación más favorable

( $D_1'$ ). Incluimos en esa Tabla las difusividades medidas por Hood (1972) en dos monocristales de orientaciones diferentes, no analizadas. Es interesante señalar que el valor de la relación  $D_2/D_1$  en nuestros ensayos es próximo al valor de la relación entre los dos coeficientes medidos por Hood.

TABLA 40

Ensayo	T°C	$D_2$ cm <sup>2</sup> /seg	$D_1$ cm <sup>2</sup> /seg	$D_1'$ cm <sup>2</sup> /seg	$D_2/D_1$	Referencias
Co-4	644	$1,4 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-9}$	$6,9 \times 10^{-9}$	8,7	Este trabajo
Co-3	624	$5,5 \times 10^{-9}$	$8,4 \times 10^{-10}$	$3,2 \times 10^{-9}$	6,5	
Monocristal	538	$7,4 \times 10^{-8}$			7,8	Hood et al, 1972.
Monocristal	538	$5,8 \times 10^{-9}$				

El anterior análisis no pudo aplicarse a los puntos de la zona inicial de los perfiles de penetración dada la poca profundidad de esa zona ( $\sim 10^{-3}$  cm), la mayor complejidad del efecto de anisotropía en ella por la posible contribución de más de dos orientaciones cristalinas y la probable contribución de anomalías de superficie (i.e.: retención de trazador por oxidación superficial de la muestra: en ambos perfiles -Co-3 y Co-4- hay un primer punto de muy alta actividad).

La anisotropía de la difusión de Co en Zr origina la dispersión de resultados observable en el gráfico de Arrhenius de la Fig.54. En el ámbito de temperaturas entre 538°C y 655,5°C las relaciones entre difusividades (Tabla 40) sugieren que para orientaciones puras el efecto de anisotropía debiera ser muy grande.

En este sentido, debemos señalar que la difusividad de Co<sup>60</sup> medida a 761°C excede en más del orden de magnitud y aún de 3 órdenes de magnitud los valores de las difusividades en el ámbito entre 538°C y 655,5°C.

Este hecho de que los efectos de anisotropía puedan considerarse los causantes de las grandes diferencias de valores mencionadas es un soporte adicional a la hipótesis del Co difundiendo intersticialmente en Zr.

En efecto, si la difusión fuera sustitucional, los efectos de anisotropía de ningún modo originarían diferencias notables en  $D$  según los ejes, como las observadas en este trabajo. La migración sustitucional -vía mecanismo de vacancias- involucra un salto entre primeros vecinos y no hay diferencia geométrica según la dirección salvo la debida al hecho de que la red no cumpla las relaciones teóricas previstas por el modelo de esferas rígidas.

En cambio, por su estructura hexagonal compacta, el Zr posee en la dirección del eje C un túnel de grandes intersticios octahédricos, mientras que en el plano basal alternan intersticios octahédricos con intersticios tetrahédricos, más pequeños. Este hecho sí es capaz de originar fuertes diferencias en la difusividad según la orientación cristalina.

#### IV.6. Difusión de Cd en Zr- $\alpha$

Se hicieron dos experiencias de difusión de  $\text{Cd}^{115\text{m}}$  en Zr- $\alpha$  a 813,5°C y 839°C. Los tiempos de recocido fueron 29 días 23 horas y 18 días 19 horas, respectivamente.

Para obtener el par de difusión y realizar el recocido de difusión empleamos la técnica descrita en el parágrafo III.3.3 (b).

Los coeficientes de difusión obtenidos,  $2,9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{seg}$  a 813,5°C y  $5,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{seg}$  a 839°C, difieren en más de un orden de magnitud. Esta dispersión es atribuible a las dificultades experimentales. Especialmente a la posible retención del trazador por óxido superficial, particularmente importante en este caso puesto que las penetraciones son pequeñas.

No obstante, el Cd aparece como un difundente lento en Zr- $\alpha$  pues ambos  $D_{\text{Zr-}\alpha}^{\text{Cd}}$  son próximos a la autodifusividad del Zr, comparables o menores que las difusividades de Ag en Zr- $\alpha$  y menores que las difusividades de Zn en Zr- $\alpha$ .  
Fig. 56 .

## CAPITULO V

### DISCUSION GENERAL Y CONCLUSIONES

#### V.I

##### V.I.1 - Conducta de difusión y valencias de solutos

La observación del plan de mediciones experimentales llevado a cabo en el presente trabajo muestra que hay un criterio básico:

Estudiar cuál es el límite superior e inferior en solutos, en la Tabla Periódica, respecto de los elementos de transición -Fe, Co, Ni- que permiten solución (difusión) intersticial en Zr.

Partiendo de la idea de la posible validez de la regla de Hagg modificada para disolución intersticial y del hecho de que las reglas de Anthony para este comportamiento implicaban, de ser válidas, que el Cr no podía difundir con la lentitud que indicaban los resultados en la bibliografía (Agarwala et al, 1968), volvimos a estudiar la difusión del soluto Cr en ambas fases del Zr.

El tiempo dedicado al trabajo experimental con este sistema fué extremadamente largo, debido a la necesidad:

- a) de comprobar si el Cr difundía lenta o rápidamente en Zr.
- b) de asegurar que el comportamiento del Cr era totalmente independiente del conjunto de técnicas experimentales empleadas.
- c) de entender el por qué de la gran diferencia entre los valores obtenidos por Agarwala et al (1968) y los que se midieron en el presente trabajo. Los detalles están indicados en la sección correspondiente -sección IV. 1.a.-

Una vez verificado que el Cr podía tener comportamiento intersticial, procedimos a medir los otros elementos teniendo siempre presente que en la fila de la Tabla Periódica, del Cr al Zn podían observarse las siguientes características:

Cr, Mn, Fe, Co y Ni son elementos de transición. El Cu es un elemento noble con valencia bastante bien definida, y el Zn un elemento con grandes posibilidades de tener comportamiento bivalente, siempre dentro de las limitaciones de

conocer con que valencia se comportan estos solutos en la matriz de Zr, ya que no existen estudios detallados -en especial de fases intermedias- de estos solutos en Zr (Massalski, Abriata, 1973).

Por otra parte, la Ag, elemento noble, se caracteriza por guardar una relación de tamaño definida respecto del Cu, lo mismo el Cd respecto del Zn.

A la izquierda del Cr en la Tabla Periódica, la literatura indicaba que en el caso de V y Nb había datos experimentales que permitían una apreciación del comportamiento de estos solutos en Zr.

De la observación de los resultados experimentales y de la Tabla Periódica puede inferirse un comportamiento general del siguiente tipo, en Zr- $\alpha$  (y posiblemente  $\beta$ ):

V y Nb: sustitucionales.

Cr y Mn: con comportamiento intersticial, pero menos marcado que en el caso de Fe, Co y Ni.

Fe, Co, Ni y Cu: netamente intersticiales.

Zn: comportamiento intermedio.

Ag, Cd y Sn: sustitucionales.

Así mismo, hay una cierta secuencia:

En Zr- $\alpha$  es

$$D_{\text{Sn}} < (D_{\text{Cd}} < D_{\text{Ag}}) < D_{\text{Zn}} < D_{\text{Cu}} < (D_{\text{Fe}}, D_{\text{Co}}, D_{\text{Ni}})$$

$$(D_{\text{V}}, D_{\text{Nb}}) < (D_{\text{Mn}}, D_{\text{Cr}}) < (D_{\text{Fe}}, D_{\text{Co}}, D_{\text{Ni}})$$

En Zr- $\beta$  es

$$D_{\text{Sn}} \sim D_{\text{Ag}} < D_{\text{Zn}} < (D_{\text{Fe}} < D_{\text{Co}})$$

$$(D_{\text{V}} < D_{\text{Nb}}) < D_{\text{Cr}} < D_{\text{Mn}} < (D_{\text{Fe}} < D_{\text{Co}})$$

Esta secuencia muestra claramente la relación existente entre coeficientes

de difusión para los elementos estudiados en Zr- $\alpha$  y Zr- $\beta$ , relación que respeta ampliamente las condiciones para disolución intersticial.

En efecto, las tres condiciones claves (Anthony et al, 1969), implican:

- a) Condición de tamaño.
- b) Un solvente muy electropositivo o polivalente.
- c) Un soluto de baja valencia.

a) Condición de tamaño

- a<sub>1</sub>) Relación de radios atómicos
- a<sub>2</sub>) Relación de radios iónicos, es decir el radio iónico del soluto debe ser menor que los intersticios formados por los iones en la red del solvente.
- a<sub>1</sub>) Relación de radios atómicos: La Fig.7 muestra claramente que para todos los solutos que hemos considerado intersticiales los valores de la relación entre radios atómicos de soluto y solvente están contenidos dentro de la zona que definen en el gráfico de Hägg las nuevas soluciones intersticiales. De modo que no es necesario hacer esfuerzo alguno para ampliar dicha zona, si bien ésto podría haber resultado necesario y correcto, pues los límites de la zona intersticial aún no están definidos más que por los sistemas de comportamiento intersticial.

Para los solutos sustitucionales Nb, Ag, Cd y Sn, los valores de la relación entre sus radios atómicos y el radio atómico del Zr están fuera de la zona definida por las soluciones intersticiales conocidas. En cambio están contenidos dentro del rango favorable -según la regla de Hume-Rothery (Hume-Rothery et al, 1954)- a la formación de aleaciones sustitucionales.

El Zinc, con comportamiento intermedio, tiene un valor de la relación  $R_s/R_m$  contenido en el rango en que se superponen la zona sustitucional de Hägg con la nueva zona de intersticiales. Esto a su vez está de acuerdo con los resultados experimentales, que indican para el Zn un comportamiento no netamente de un solo tipo.



a<sub>2</sub>) Los intersticios iónicos del Zr pueden ser ocupados sin superposición de núcleos iónicos, por solutos cuyos radios iónicos sean menores que:

1,2 Å	°	; Zr-α	; intersticios tetrahédricos.
1,5 Å	°	; Zr-α	; intersticios octahédricos.
1,26 Å	°	; Zr-β	; intersticios tetrahédricos.
1,05 Å	°	; Zr-β	; intersticios octahédricos.

A excepción de la Ag y el Sn todos los solutos considerados satisfacen la condición a<sub>2</sub> (Tabla 3) de modo que ésta no es limitativa para el mecanismo intersticial para los elementos en cuestión salvo el Sn y la Ag. Entonces queda ya bien determinado que estos elementos -Sn y Ag- deben difundir como sustitucionales, lo que es acorde con los resultados experimentales. A su vez Frye et al (1972) proponen este comportamiento basándose en estudios de tipo termodinámico.

Así mismo es de notar que la única diferencia entre Cu y Ag es la condición a<sub>2</sub>. Esto determina que el Cu se disuelva y difunda intersticialmente y la Ag sustitucionalmente en Zr.

El Au tampoco cumple con la condición a<sub>2</sub>, y el único punto que experimentalmente se conoce (Hood, 1969) es un valor de  $D_{Au} \simeq D_{Ag}$ , de modo que puede proponerse nuevamente para el Au en Zr solubilización y difusión sustitucional. En conclusión, los tres elementos nobles -Cu, Ag y Au- son un caso típico de diferenciación de mecanismos a través de la condición de tamaño.

Condición b: Solvente muy electropositivo o polivalente.

Esta condición para el Zr fué ya discutida y es claramente satisfecha por este elemento en cualquiera de sus dos posibles expresiones.

Es notable la observación de que si bien la condición b, en que la electronegatividad del soluto se compara con la electronegatividad del Zr, es satisfecha por el Sn tan fuertemente como por los elementos de transición Fe, Co y Ni y por los elementos nobles más fuertemente aún que por los elementos de transición Fe, Co y Ni (Tabla 4), el hecho de que Sn, Ag y Au se comporten sustitucionalmente indica claramente que el factor de tamaño es fundamental (Anthony et al, 1969) (Anthony, 1969).

Condición c: Baja valencia del soluto.

A pesar de que la teoría de aleaciones de Zr, aún en desarrollo, no permite definir con precisión valencias de solutos en Zr, si aceptamos baja valencia para Fe, Co y Ni en Zr (Tabla 5), debemos suponer que esta condición -condición c- es la que finalmente fija el orden de los coeficientes de difusión medidos (para los casos de difusión intersticial), al menos delimitando claramente los siguientes grupos:

- |                |  |
|----------------|--|
| (1) Nb<br>v    | teniendo en cuenta <del>para Nb</del> la previa limitación de tamaño (condición a1)                          |
| (2) Cr, Mn     |  |
| (3) Fe, Co, Ni |  |
| (4) Cu, Ag, Au | } teniendo en cuenta en estos casos -Ag, Au, Cd y Sn- la previa limitación de tamaño (condiciones a1 y/o a2) |
| (5) Zn, Cd     |  |
| (6) Sn         |  |

Aceptando entonces este criterio podría encararse el problema de las valencias de solutos en la matriz Zr desde dos puntos de vista:

- a) La valencia fija las relaciones de D. La aplicación rigurosa de este criterio es difícil pues no hay idea clara para caracterizar las valencias de los solutos en la red de Zr, ni la valencia del propio Zr, tal como se ha discutido (Massalski, Abriata, 1973).
- b) Una vez verificado en forma más o menos fehaciente el comportamiento de los solutos en la matriz bajo estudio, las relaciones de  $D_{\text{solute}}$  sirven para dar indicaciones, si no del valor absoluto, al menos del valor relativo de las valencias con que actúan determinados solutos en un cierto solvente.

Con este criterio -claro está, previa elaboración detallada- sería posible utilizar las técnicas de difusión para complementar (y aún sustituir) mediciones termodinámicas clásicas de fases intermedias para estimar los valores de valencias de ciertos solutos en determinadas matrices.

Si volvemos a las relaciones entre coeficientes de difusión y separamos los solutos sustitucionales, es de esperar que, a todas las otras condiciones cumplidas ampliamente, sea el factor valencia el predominante.

Aplicando entonces el criterio recién enunciado, resulta:

Valencia 0 ( cero tomado arbitrariamente): para comportamiento intersticial puro y correspondería al Fe, Co, Ni.

El asignar valencia cero a estos elementos estaría en cierto modo acorde con lo propuesto por Massalski en forma genérica (Barrett, Massalski, 1966).

Valencia 1 (referido al nivel cero anterior): Cr, Mn - Cu

Valencia 2: Zn , manifestándose en que su comportamiento no es netamente intersticial.

#### V.I.2 - Conducta de difusión y solubilidad sólida

Un interesante aspecto de todo el tratamiento anterior es que está conectado directamente con las solubilidades de los elementos en la matriz y por ello permite un análisis de las reglas de Anthony (Anthony et al, 1969) en conexión con las clásicas reglas de Hume-Rothery (Hume-Rothery et al, 1954) para las situaciones en que estas últimas no favorecen el comportamiento sustitucional.

La Tabla 41 vincula las solubilidades sólidas de distintos solutos en Zr con las relaciones características de la heterodifusión vía mecanismo intersticial y, a través de ellas, con el modo de disolución.

TABLA 41

Soluto	Solubilidad Sólida (% atómico) en: Zr- $\alpha$	$D_{Zr-\alpha}^{soluto}/D_{Zr-\alpha}^{95Zr}$	$D_{Zr-\beta}^{soluto}/D_{Zr-\beta}^{95Zr}$	$\left[ \frac{D_{Zr-\beta}^{soluto}}{D_{Zr-\alpha}^{soluto}} \right]_{T_{Transf.}}$
I				
Difusión en Zr vía mecanismo intersticial. Modo de disolución: disociativo				
Cr	$\sim 1,7$ Máximo a 1300°C	7,5 Máximo a 1300°C	4200 - 5400	5 - 6 0,2
Mn	Muy baja	10,2 Máximo a 1135°C	2100 - 3350	6,1 - 10,7 0,8
Fe	0,033 a 795°C 0,02 a 700°C	6,75 Máximo a 947°C	3,7 x 10 <sup>5</sup>	100
Co	0,16 - 0,31	3,37 Máximo a 981°C	5 x 10 <sup>6</sup>	400 - 100
Ni	Muy pequeña	3 Máximo a 961°C	10 <sup>6</sup>	
II				
Difusión en Zr vía mecanismo de pares soluto intersticial-vacancia. Modo de disolución: disociativo				
Cu	$\sim 0,2$ (% en peso) a 822°C (estimada)	5,3 Máximo a 995°C	2 x 10 <sup>4</sup> (D <sub>L</sub> ) 4 x 10 <sup>4</sup> (D <sub>II</sub> )	
Zn	Despreciable	27,1 Máximo a 1045°C	21 - 54	0,46 - 2,7 3,5

TABLA 41 (Continuación)

Soluto	Solubilidad Sólida (% atómico) en:		$D_{Zr-\alpha}^{95} / D_{Zr-\beta}^{95}$	$D_{Zr-\beta}^{95} / D_{Zr-\beta}^{95}$	$\left[ \frac{D_{Zr-\alpha}^{95}}{D_{Zr-\beta}^{95}} \right]_{T_{Transf.}}$
	Zr- $\alpha$	Zr- $\beta$			
III					
Difusión en Zr vía mecanismo sustitucional. Modo de disolución: sustitucional					
Ag	$\sim 1,1$ Máximo a 821°C	20 Máximo a 1191°C	5 - 9	0,8 - 1,3	24,5
Cd	$\sim 16,5$ a 863°C $\sim 17,5$ a 905°C	17 a $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ , crece al aumentar la temperatura	0,2 - 7 (Valores aproximados)		
Sn	7,5 a $\sim 980^{\circ}\text{C}$ (Peritectoide) 4 a $\sim 863^{\circ}\text{C}$ 1,2 a $\sim 500^{\circ}\text{C}$ 0,5 a $\sim 400^{\circ}\text{C}$ 0,1 a $\sim 300^{\circ}\text{C}$	$\sim 17$ Máximo a 1590°C	0,5	0,22 - 1,6	267
Nb	2,0 Máximo a 590°C	Solubilidad total a $T > 970^{\circ}\text{C}$	2,9 - 4,4	0,28 - 1	26,2
Ta	0,8 - 1 Máximo a 800°C	Solubilidad total a $T > 1780^{\circ}\text{C}$ $\sim 21,5$ a 1400°C	23 - 7	0,2 - 0,02	

TABLA 41 (Continuación)

Referencias

Soluto	Difusión en Zr- $\alpha$	Difusión en Zr- $\beta$	Solubilidad Sólida
Zr <sup>95</sup>	Dymant et al, 1968.	Federer et al, 1963.	
Cr	Este trabajo.	Este trabajo.	Svechnikov et al, 1953.
Mn	Este trabajo.	Este trabajo.	Roberson et al, 1953. Hansen, 1958.
Fe	Este trabajo.	Blinkin et al, 1964. Pavlinov, 1967.	Tanner et al, 1959.
Co	Este trabajo.	Kidson, Young, 1969.	Pechin et al, 1964.
Ni	Hood et al, 1971.		Kirkpatrick et al, 1961.
Cu	Hood, 1971.		Lundin et al, 1953.
Zn	Este trabajo.	Este trabajo.	Carlson et al, sin publicar.
Ag	Este trabajo.	Este trabajo.	Betterton et al, 1958.
Cd	Este trabajo		Betterton et al, 1959.
Sn	Gruzin et al, 1958	Fedorov, Gulyakin, 1959.	McPherson et al, 1953.
	Fedorov, Zhomov, 1959.	Balluffi, Resnick, 1953.	Speich, Kulin, 1953.
Nb	Dymant et al, 1968.	Federer et al, 1963.	Richter et al, 1962.
Ta	Borisov et al, 1957	Borisov et al, 1957.	Williams et al, 1962.

Notas a la TABLA 41:

- 1) El dato de solubilidad sólida de cada soluto en Zr fué seleccionado (y textualmente reproducido) de entre la información existente, como el valor más confiable, por la pureza de los materiales y las técnicas empleadas para determinarlo (Hansen, 1958) (Elliott, 1965) (Shunk, 1969).
- 2) En las columnas correspondientes a la relación entre la difusividad del soluto y la autodifusividad en ambas fases del Zr, cuando para un dado soluto hay más de un valor, figura primero el valor correspondiente al coeficiente de di fusión medido a menor temperatura.

Cuando los solutos forman soluciones parcial o totalmente intersticiales en Zr, sus solubilidades son:

En la fase  $\alpha$  del Zr desde despreciables y hasta del 0,3% atómico. En la fase  $\beta$  hasta del 10% atómico.

Para los solutos sustitucionales:

La solubilidad en Zr- $\alpha$  es mayor que el 1% atómico y en Zr- $\beta$  es desde el 20% atómico hasta miscibilidad total.

Es decir:

Una disminución mínima del 70% en la solubilidad  $\alpha$  y del 50% en la solubilidad  $\beta$  diferencia el modo de disolución en Zr.

Esta relación puede enunciarse del siguiente modo:

"A todos los otros factores constantes, a menor solubilidad del soluto metálico en Zr corresponde mayor tendencia hacia la disolución intersticial".

Aún con cierta superposición, las aleaciones binarias de Zr pueden clasificarse en cinco tipos (Lustman, Kerze, 1955) (Hansen, 1958) (Elliott, 1965) (Shunk, 1969). Tres de ellos incluyen los solutos que nos ocupan:

Tipo 1: Región alfa extendida (Realce de la temperatura de transición alfa-beta)  
Zr - Al, Zr - O, Zr - Sn, Zr - N, Zr - Cd

Tipo 2: Región beta extendida (Depresión de la temperatura de transición alfa-beta).  
Zr - Nb, Zr - Ta, Zr - Th, Zr - U

Tipo 3: Eutéctico y eutectoide.

Zr - Ag, Zr - Be, Zr - Co, Zr - Cr, Zr - Cu, Zr - Fe,  
Zr - Mn, Zr - Mo, Zr - Ni, Zr - V, Zr - W, Zr - H, Zr - Zn

Los solutos que difunden sustitucionalmente en Zr (Nb, Ta, Cd y Sn) forman con el Zr aleaciones binarias de tipo 1 o 2. En cambio los difundentes intersticiales (Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu) o de comportamiento no netamente de un solo tipo (Zn), forman con el Zr aleaciones de tipo 3.

La Ag (difundente sustitucional en Zr) aparece como una excepción a esta clasificación pues forma con el Zr una aleación de tipo 3.

La aleación Mo-Zr es también de tipo 3, lo que parece coherente con el siguiente análisis:

El Mo es tanto más electronegativo que el Ar como el Fe, Co y Ni y su radio iónico es suficientemente pequeño como para ocupar sin superposición de núcleos iónicos los intersticios formados por los iones en la red de Zr (Tablas 3 y 4). Sin embargo la relación  $R_s/R_m$  para Mo en Zr ocupa en el gráfico de Hagg la zona en que se superponen los sistemas sustitucionales de Hagg y los nuevos sistemas intersticiales (Fig.7). En la Tabla Periódica el Mo es simétrico del Cd respecto de Fe, Co y Ni, simetría que induce a atribuir al Mo disuelto en Zr valencia 2, dentro del esquema propuesto en la sección precedente. Este comportamiento frente a las condiciones para solubilización intersticial y la solubilidad sólida del Mo en Zr (Tabla 42) parecen indicar que la conducta de difusión en Zr sería para el Mo no netamente de un solo tipo, es decir semejante a la del Zn. En cambio, los datos sobre difusión de Mo en Zr existentes en la bibliografía (Tabla 42) muestran al Mo comparable con la Ag.

En lo que atañe a solubilidades sólidas el V aparece como un elemento de conducta singular en Zr. Si bien cumple en sus dos aspectos (tamaño iónico y relación  $R_s/R_m$ ) la condición de tamaño para disolución intersticial y es más electronegativo que el Zr (Tablas 3 y 4, Fig.7), su valencia en Zr (como la del Nb, otro elemento de su mismo grupo en la Tabla Periódica) debe ser alta (Sección VI.1), y en consecuencia el V difunde en Zr como sustitucional. Sin embargo la solubilidad de V en Zr- $\alpha$  es despreciable (Tabla 42) y la aleación binaria Zr-V es de tipo 3.



TABLA 42

Soluto	Solubilidad Sólida (% atómico) en:		$\frac{\text{soluto}}{D_{Zr-\alpha}} \frac{^{95}Zr}{Zr-\alpha}$	$\frac{\text{soluto}}{D_{Zr-\beta}} \frac{^{95}Zr}{Zr-\beta}$	$\left[ \frac{\text{soluto}}{D_{Zr-\beta}} \frac{\text{soluto}}{D_{Zr-\alpha}} \right]_{T_{\text{Transf.}}}$
Be	Zr- $\alpha$	Zr- $\beta$			
	> 1,0	> 2,96 Máximo a 965°C		216 - 296	
Y	0,5 Máximo a 886+12°C	2,05 Máximo a 1363+16°C	0,48	4,6 - 2,5	
V	Despreciable	16,5 Máximo a 1230°C	0,3	0,5 - 2,2	22
Mo	Prácticamente insoluble: > 0,2 a todas las temperaturas	22 Máximo a 1250+ 15°C	1	0,2 - 2,5	55

TABLA 42 (Continuación)

Referencias

Soluto	Difusión en Zr- $\alpha$	Difusión en Zr- $\beta$	Solubilidad Sólida
Be		Pavlinov et al, 1969.	Emelyanov et al, 1961.
Y	Fedorov et al, 1966	Fedorov et al, 1966.	Lundin et al, 1962.
V	Agarwala et al, 1968.	Agarwala et al, 1968.	Williams, 1955.
Mo	Agarwala et al, 1967.	Pavlinov, 1967.	Domagala et al, 1953.

Nota a la TABLA 42:

La referencia a los datos de autodifusión y el criterio con que fueron seleccionados y ordenados los valores en esta Tabla se indicaron en la Tabla 41 y en las Notas a la Tabla 41 respectivamente.

Basándose en la regla de Hume-Rothery que predice considerable solubilidad sólida solamente cuando los tamaños atómicos no difieren en más del 15%, la Fig. 57 (Pfeil, 1952) muestra los elementos que caen en el rango favorable para Zr- $\alpha$  (2,72 Å a 3,68 Å) y para Zr- $\beta$  (2,65 Å a 3,58 Å).

De la figura mencionada se observa que:

Si bien predice para los elementos alcalinos y alcalino-térreos (a la izquierda del Zr en la Tabla Periódica) muy baja solubilidad, no es esperable para esos elementos un comportamiento intersticial en difusión por cuanto no satisfacen una o más condiciones de Anthony para la disolución intersticial (Tabla 43). El único que sí las satisface es el Be, de baja solubilidad en Zr, y los datos de difusión de Be en Zr- $\beta$  muestran que su difusividad es muy alta (Tabla 42).

El Y en cambio (también a la izquierda del Zr en la Tabla Periódica, Grupo III B), difunde muy lentamente en Zr y tiene solubilidad muy baja (Tabla 42), pero no satisface las reglas de Anthony (Tabla 43).

TABLA 43

ELEMENTOS ALCALINOS, ALCALINO-TERREOS Y DEL GRUPO III B EN Zr  
CONDICIONES PARA LA DISOLUCION INTERSTICIAL

Solvente: Zr

a) ión:  $Zr^{+4}$  Radio iónico: 0,80 Å

El radio iónico del soluto intersticial debe ser menor que:

Zr- $\alpha$  1,2 Å (intersticios tetrahédricos)

1,5 Å (intersticios octahédricos)

Zr- $\beta$  1,26 Å (intersticios tetrahédricos)

1,05 Å (intersticios octahédricos)

b) Electronegatividad: 1,4

Solutos		Electronegatividad	Ión	Radio iónico (Å)
Alcalinos	Li	1,0	$Li^{+1}$	0,60
	Na	0,9	$Na^{+1}$	0,95
	K	0,8	$K^{+1}$	1,33
	Rb	0,8	$Rb^{+1}$	1,48
	Cs	0,7	$Cs^{+1}$	1,69
Alcalino- térreos	Be	1,5	$Be^{+2}$	0,31
	Mg	1,2	$Mg^{+2}$	0,65
	Ca	1,0	$Ca^{+2}$	0,99
	Sr	1,0	$Sr^{+2}$	1,13
	Ba	0,9	$Ba^{+2}$	1,35
Grupo III B	Sc	1,3	$Sc^{+3}$	0,81
	Y	1,3	$Y^{+3}$	0,93
	La	1,1	$La^{+3}$	1,15

Es de notar que en la Figura 57 todos los elementos que se comportan como intersticiales en difusión (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Be) caen en la zona inferior; los sustitucionales e intermedios (Nb, Ta, Au, Ag, Zn, Cd y Sn) caen en la zona central y los alcalinos y alcalino-térreos "no intersticiales" (estrictamen

te que no cumplen una o más reglas de Anthony) caen en la parte superior. Parece posible concluir que las reglas de Anthony implican baja solubilidad y no viceversa; esto es que baja solubilidad es condición necesaria pero no suficiente para el mecanismo intersticial.

La Figura 57 fué construída en base a la regla de Hume-Rothery del 15%, por eso ofrece la posibilidad de entender más profundamente el significado y proyección de la condición  $a_1$  de Anthony que representada en el gráfico de Hägg (Fig. 7) muestra una distribución de los elementos en zonas, según el modo de disolución en Zr, fuertemente análoga con su distribución en la Figura 57. Hemos señalado esa analogía en la Figura 57, dibujando en ella los límites de la zona definida en el gráfico de Hägg por las "nuevas soluciones intersticiales".

Existen en la literatura evidencias indirectas para la solubilización intersticial de un metal en otro obtenidas mediante experiencias de difusión (Apéndice A). Giessen et al (1971) obtuvieron por templado ultra-rápido desde el líquido soluciones sólidas metaestables de Cu en Y- $\alpha$ . Giessen et al ofrecen la evidencia directa en ese sistema (por estudio de difracción de RX y medición de densidades) de que hasta  $\sim 12,5\%$  los átomos comparativamente pequeños de Cu ocupan los intersticios en la red huésped formada por átomos de Y, más grandes.

Debemos señalar que, salvo el caso de Cu en Y- $\alpha$  no había antecedentes de solubilidad intersticial de rango amplio (en sistemas metal-metal) ya que la mayoría de los sistemas indicaban solubilidad muy limitada.

Lo interesante del trabajo de Giessen et al en el sistema Cu en Y- $\alpha$  es que no sólo demuestra la existencia de solubilidad intersticial de amplio rango, sino que hace uso de los mismos criterios que en Zr (relación de tamaño, solvente muy electropositivo o polivalente, soluto de baja valencia) para decidir sobre la posibilidad de solubilidad intersticial. El otro aspecto interesante es que este amplio rango de solubilidad intersticial es demostrado para una solución que no está en equilibrio termodinámico (solución sólida metaestable de Cu en Y- $\alpha$ , ver el diagrama de fases (Elliott, 1965)), por lo que no anula el criterio de que solubilidad intersticial y solubilidad total varían en sentido inverso.

Otro aspecto interesante es que dado el tamaño de los intersticios es esperable que haya mayores posibilidades de solubilidad intersticial en las redes metálicas compactas (h.c.p. y f.c.c.). La muy rápida difusividad de los intersticiales metálicos en Zr- $\alpha$  ( $D_{Zr-\alpha}^{sóluto}/D_{Zr-\alpha}^{95} \sim 2 \times 10^3 - 10^6$ ) comparada con su difusividad en Zr- $\beta$  ( $D_{Zr-\beta}^{sóluto}/D_{Zr-\beta}^{95} \sim 10 - 4 \times 10^2$ ) corrobora esa expectativa (Tabla 41). Por la mayor solubilidad sólida de las impurezas metálicas en Zr- $\beta$  hay

mayores posibilidades para la difusión sustitucional y por la misma estructura (b.c.c.) menos posibilidades para la difusión intersticial. Por ello en la fase  $\beta$  del Zr, la difusividad es alta y no hay a priori diferencias entre difundentes sustitucionales e intersticiales.

## V.II

Es interesante analizar las reglas de Anthony (Anthony et al, 1969) en el marco de las reglas de Hume-Rothery (Hume-Rothery et al, 1954), ya que esto permite una mejor comprensión del alcance de las primeras, así como de varias de las conclusiones del presente trabajo.

### V.II.1 - Disolución intersticial y solubilidad sólida

Las reglas de Anthony para la disolución intersticial en sistemas íntegramente metálicos implican:

- 1) solvente electropositivo o polivalente.
- 2) ión soluto de tamaño suficientemente pequeño.
- 3) ión soluto de baja valencia.

Las condiciones 1 y 3 surgen de la evidencia experimental.

Suponiendo equilibrio local entre átomos de soluto intersticiales y sustitucionales, la relación entre las fracciones molares de soluto intersticial y sustitucional resulta:

$$\frac{X_i}{X_s} = \exp (- \Delta G/kT), \text{ (Anthony et al, 1969)}$$

y

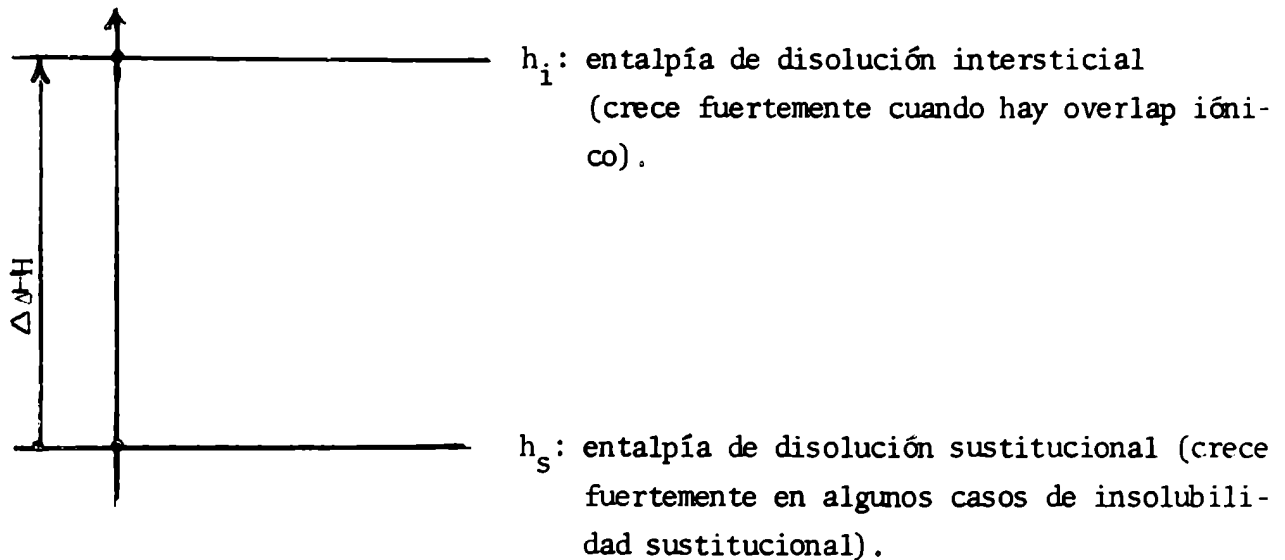
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

La contribución del término entrópico ( $T \Delta S$ ) no será discutida pues faltan indicaciones experimentales. De todos modos podemos suponer que esa contribución no es importante. Todo lo que sigue son discusiones sobre  $\Delta H$ , que admitimos ser la contribución más importante a  $\Delta G$ .

$$\Delta H = h_i - h_s ,$$

donde  $h_i$  es la entalpía de disolución intersticial (aumenta mucho con la superposición de los núcleos iónicos de soluto y solvente (overlap iónico));  $h_s$  es la entalpía de disolución sustitucional (aumenta mucho en algunos casos de insolubilidad sustitucional).

En general, desde el punto de vista energético, es  $h_i > h_s$  pues la presencia del intersticial metálico implica gran deformación de la red:



$\Delta H$  aumentará en forma muy importante cuando haya overlap iónico, pues entonces  $h_i$  se mueve hacia arriba muy rápidamente. En estos casos  $X_i/X_s$  será muy pequeño. (Regla 2 de Anthony: la solubilización intersticial exige un ión soluto de tamaño suficientemente pequeño. Esta regla es decisiva cuando dice que no a intersticial)

- 1)  $\Delta H$  disminuirá, favoreciendo un  $X_i/X_s$  significativo cuando  $h_s$  aumente en forma importante y cuando el mecanismo involucrado en ese aumento de  $h_s$  no afecte mayormente a  $h_i$ . Luego, cuando el soluto sea insoluble sustitucionalmente se pueden presentar valores significativos de  $X_i/X_s$ .
- 2) Por el contrario, si la alta solubilidad sustitucional presente implica un  $h_s$  pequeño (lo cual ocurre en muchos casos) se espera, en general, un  $X_i/X_s$  muy pequeño. Por lo tanto: solubilidad sólida implica en general un  $X_i/X_s$  pequeño.

Luego, quedan bien definidos dos casos:

Caso A (Vinculado a 2): "Alto"  $X_1/X_S$  implica baja solubilidad sustitucional.

Caso B (Vinculado a 1): Baja solubilidad sustitucional no implica necesariamente "alto"  $X_1/X_S$ .

Ejemplo del caso B: solubilidad primaria limitada por aparición de fases intermedias originadas en diferencias grandes de electronegatividad ( $\Delta\chi$ ). Estas fases intermedias son de tipo iónico. (Regla de electronegatividad de Hume-Rothery).

#### V.II.2 - Reglas de Hume-Rothery implicantes de insolubilidad sustitucional y alto $X_1/X_S$

La descripción empírica de la solubilidad sustitucional ( $X_S$ ) está dada por las reglas de Hume-Rothery (Hume-Rothery et al, 1954).

Esas reglas suponen  $X_S = X_{\text{Total}}$  (donde  $X_{\text{Total}}$  es la solubilidad sólida) en concordancia con el hecho de que  $X_1 \ll X_S$ . (O sea que en los diagramas de equilibrio  $X_1$  juega un rol muy secundario, lo cual es razonable, pues un intersticial metálico lleva asociado una energía de deformación de la red, que sin duda, es bien grande comparada con el caso sustitucional).

##### 2.a. Efecto de valencia relativa

"Dados dos metales A y B, la solubilidad sólida (sustitucional) de A en B es significativamente menor que la de B en A si se verifica que la valencia de B es mayor que la valencia de A".

Esta regla implica que el calor de disolución sustitucional ( $h_S$ ) aumenta cuando la valencia del soluto disminuye. Por lo tanto, si la valencia del soluto es baja se espera un mayor  $X_1/X_S$ .

Esta última enunciación del efecto de valencia relativa concuerda con la regla 3 de Anthony.

Esta regla de Hume-Rothery tiene varias excepciones pero es particularmente válida para los metales nobles con los polivalentes (metales de valencia  $> 1$ ).

Coincidentemente, Anthony basa la validez de su tercera regla en el hecho experimental de que "las únicas soluciones intersticiales metal-metal que han sido identificadas involucran a los metales nobles o metales de transición como solutos" (Anthony, 1969), e incluye como referencias los casos de Cu, Ag y Au disueltos en Pb, Sn, Tl e In que responden a su vez al "efecto de valencia relativa" tal como lo enunciara Hume-Rothery.

Luego, la regla 3 de Anthony puede ser tomada simplemente como la inversa de la indicada de Hume-Rothery, siempre teniendo presente que la dificultad en la disolución sustitucional implica en este caso una mayor  $X_1/X_S$ . Aún más, según Anthony (Anthony, 1969), los mismos datos experimentales sobre los metales nobles, ayudan a confirmar una parte de su regla 1: "el solvente debe ser polivalente"

#### Resumiendo:

La baja valencia del soluto (regla 3 de Anthony) y la polivalencia del solvente (regla 1 de Anthony), parecen ser directamente el efecto de valencia relativa enfocado desde el punto de vista intersticial; así:

"Se espera un  $X_1/X_S$  significativo cuando el efecto de valencia relativa implique una muy pequeña solubilidad sustitucional".

(Obsérvese que la correspondiente regla de Hume-Rothery tiene varias excepciones).

#### 2.b. Electronegatividad

El efecto de electronegatividad ha sido tradicionalmente aceptado como simétrico respecto de los dos metales componentes. Si  $\Delta\chi$  es demasiado grande, la solubilidad sustitucional primaria puede ser limitada por la aparición de una fase intermedia de carácter iónico.

El mismo Hume-Rothery sugiere la simetría de este efecto.

Sin embargo parece ser que cuando el solvente es fuertemente electropositivo (Anthony, 1969) se favorece la disolución intersticial, lo que llevaría a pensar que la solubilidad sustitucional es favorecida por solventes electronegativos y dificultosa cuando el solvente es electropositivo. En efecto, éste parece ser el caso, según se desprende entre líneas del análisis de Hume-Rothery y Raynor (Hume-Rothery et al, 1954). Aparentemente, la solubilidad sustitucional es favorecida por un solvente electronegativo mientras que la solubilidad susti-



tucional en solventes electropositivos es bastante más difícil. Este enunciado debe ser corroborado experimentalmente más cuidadosamente (a través de la búsqueda bibliográfica de ejemplos representativos). No obstante, parece fundamentar y estar en buen acuerdo con las observaciones experimentales realizadas y las conclusiones extraídas en estudios de difusión. Estos a su vez fundamentan el aspecto correspondiente de la regla 1 de Anthony: "solvente electropositivo".

Así, Anthony invoca esta regla en sólo dos casos: para explicar la difusión intersticial de Au en Na y Li (Anthony, 1969), suponiendo que la gran electropositividad del Na y Li respecto del Au determina una valencia efectiva del Au disuelto en Na o Li mucho menor que la valencia efectiva del Na o Li.

Un reciente estudio de difusión de Na en Pb reveló que el Na es en Pb una impureza lenta que difunde vía mecanismo de vacancias (Owens, Turnbull, 1972). Si recordamos que el Na es uno de los metales más electropositivos y en este caso, mucho más electropositivo que el Pb, la solubilidad sustitucional de Na en Pb debiera verse favorecida.

Hasta ahora, las reglas de Hume-Rothery definen, haciendo uso de los mismos criterios que las reglas de Anthony, las soluciones intersticiales metal-metal. Sin embargo, las reglas de Hume-Rothery, a diferencia de las reglas de Anthony, incluyen la baja solubilidad sólida del soluto intersticial, es decir, predicen la correlación observada entre difusión intersticial (dilución intersticial) y solubilidad sólida.

## 2.c. Efecto de tamaño atómico

Cabe entonces, en el mismo espíritu, enunciar una condición adicional (a las reglas de Anthony), para predecir  $X_i/X_s$ . Dicha condición estará ahora relacionada con la otra regla de Hume-Rothery que predice insolubilidad sustitucional: "la regla del efecto de tamaño atómico del 15%".

Sería:

"Se espera un  $X_i/X_s$  significativo cuando el efecto de tamaño atómico limite la solubilidad sólida sustitucional. En este caso  $X_i/X_s$  tiene mayor chance de ser significativo cuando  $R_{\text{solute}}^{\text{atómico}} < R_{\text{solvente}}^{\text{atómico}}$ ".

En efecto, si la diferencia entre los radios atómicos excede el 15%, la solubilidad sustitucional es siempre muy pequeña. Es decir  $h_s$  es grande y positivo y el soluto en cuestión es insoluble sustitucionalmente. De los solutos insolubles sustitucionalmente por tamaño atómico, aquellos con radio menor que el

solvente tienen mucho mayor probabilidad de mantener en la posición intersticial una distribución electrónica que los circunde similar al metal puro, con lo que el calor de dilución intersticial ( $h_i$ ) es mucho menor que en el caso de soluto insoluble sustitucionalmente con radio mayor que el solvente.

Esta condición adicional permitiría diferenciar a priori de entre los solutos insolubles sustitucionalmente (solutos de muy baja solubilidad sólida) aquellos que no tienen chance de poseer valores significativos de  $X_i/X_s$ . Es decir, este análisis justifica por qué la baja solubilidad sólida aparece como una condición necesaria pero no suficiente para la disolución intersticial.

Por ello, aún cuando son las reglas de Anthony las que definen la disolución intersticial, esta condición adicional aplicada a los distintos solutos estudiados en el presente trabajo (valor de la relación  $R_s/R_m$  representado en el gráfico de Hagg) parece predecir la conducta de difusión de esos solutos en Zr (difundentes intersticiales o sustitucionales) y señala que los solutos con muy baja solubilidad sólida en la zona superior de la Figura 57 tienen muy pequeña probabilidad de poseer un  $X_i/X_s$  significativo.

Es importante señalar que excepciones a las reglas de Hume-Rothery resultarán excepciones a las reglas generales de dilución intersticial.

El caso del Zr- $\beta$  parece ser un ejemplo. Desde el punto de vista de la solubilidad sustitucional, la fase  $\beta$  (b.c.c.) contradice, para los difundentes intersticiales en Zr en general, la regla de Hume-Rothery del 15%.

Una posible explicación (aunque no necesariamente la única), reside en que la estabilización de la fase  $\beta$ , cuando aparece a altas temperaturas se debe muy probablemente a entropía vibracional, algo usual en estructuras b.c.c.

( $\theta_{Zr}^{\beta} - \theta_{Zr}^{\alpha} \sim 50^\circ K$ ) (Kaufman, 1959). Entonces nada tiene que ver la extensión de la solubilidad  $\beta$  con el comportamiento relativo de  $X_i$  en  $\alpha$  y  $\beta$ . En cambio, es claro que para las distintas fases  $\beta$ , su extensión refleja el efecto de tamaño:

Los difundentes intersticiales, de alto  $h_s$ , disuelven menos que los sustitucionales, de bajo  $h_s$ .

Esto, además, no contradice el argumento de que  $(X_i/X_s)_{\alpha} > (X_i/X_s)_{\beta}$  dado el menor tamaño de los intersticios en la fase de estructura abierta b.c.c.

### V II.3 - Caso del Zr como solvente

Este caso será analizado acá haciendo uso de un criterio alternativo al

aplicado en la sección V.I.1 y emanado del precedente análisis (reglas de Hume-Rothery implicantes de insolubilidad sustitucional y alto  $X_i/X_s$ ).

Globalmente visto, las aleaciones sustitucionales de Zr parecen responder a la regla de tamaño atómico (del 15%) de Hume-Rothery. La energía sustitucional  $h_s$  es controlada entonces por el efecto de tamaño atómico.

Entonces decimos que la aparición de intersticiales en Zr responderá, a su vez, a la condición adicional propuesta (V.II.2.c) y a la condición de tamaño iónico pequeño (Tablas 3 y 43 y Fig.57):

"Se tendrá una solubilidad intersticial importante en Zr cuando la regla de tamaño del 15% (regla de Hume-Rothery) implique una solubilidad sustitucional muy pequeña, si se cumple que  $R_{\text{solute}}^{\text{atómico}} < R_{\text{solvente}}^{\text{atómico}}$ , y si el ión soluto tiene un tamaño suficientemente pequeño."

Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Be: Cumplen sin más la condición de tamaño iónico.

No son excepciones a la regla de tamaño atómico (del 15%) de Hume-Rothery, como se verifica observando los diagramas de fase.

Debemos señalar que estos solutos, insolubles sustitucionalmente, son paralelamente menos electropositivos que el Zr, en correlación con la regla de que la mayor electronegatividad favorece (o mejor, hace tender) a un menor volumen por átomo, ya que la interacción atractiva ión-electrón es mayor. Puede ser que, en este caso, la condición 1 de Anthony (solvente electropositivo) se implique con la condición adicional ( $R_{\text{solute}}^{\text{atómico}} < R_{\text{Zr}}^{\text{atómico}}$ ).

Consistentemente, Be escapa a la condición de ser más electropositivo que el Zr y tiene  $R_{\text{Be}}^{\text{atómico}} < 2,65 \text{ \AA}$  a diferencia del resto de los alcalinos y alcalino-térreos (más electropositivos que el Zr y cuyo  $R^{\text{atómico}} > 3,68 \text{ \AA}$ ). Por supuesto, que debe preceder el examen de los radios iónicos, que son los que permiten la disolución intersticial.

El criterio enunciado conduce a la siguiente clasificación (Fig.57):

Ag, Au, Zn, Cd, Sn, V, Nb, Ta, Mo: sustitucionales.

Ag y Au: no satisfacen la condición de tamaño iónico. Justifica sin más que sean sustitucionales.

Zn: sustitucional permitido por efecto de tamaño atómico.

Cd, Sn, Nb, Ta: sustitucionales por efecto de tamaño atómico.

Mo: soluble sustitucionalmente por efecto de tamaño atómico.

V: insoluble sustitucionalmente por efecto de tamaño atómico.

En los casos límite en que la relación de tamaños se aproxima al 15%, siempre debe verificarse la operatividad de la regla de tamaño observando el diagrama de fases.

Caso del Zn: No hay solubilidad mutua en el diagrama. En el extremo rico en Zr, esto se cumple en la fase  $\alpha$  del Zr pues la solubilidad de Zn en Zr- $\beta$  es considerable (Tabla 41).

Caso límite de tamaño atómico, el efecto de tamaño atómico (del 15%) no debería restringir la solubilidad sustitucional. Sin embargo hay varias fases intermedias. Se trata de un caso indefinido en que, en efecto, parece favorecida la solubilidad sustitucional (bajo  $h_s$ ).

Nb y Ta: Claramente solubles sustitucionalmente por efecto de tamaño atómico y según el diagrama de fases.

Muestran sólo una muy incipiente insolubilidad eliminada térmicamente. Se espera bajo  $h_s$ .

Cd y Sn: Solubles por efecto de tamaño atómico. El caso límite del Sn lo confirma el diagrama de fases, que muestra considerable solubilidad sustitucional. (La solubilidad del Sn confirmaría la del Zn).

El Cd aparece como soluble en el diagrama de fases.

Mo: Caso límite de tamaño atómico. El diagrama de fases indica razonable solubilidad sustitucional del lado del Mo. Es decir, el efecto de tamaño no es tan operativo como para limitar la solubilidad sustitucional.

Es entonces esperable que sea un difundente lento (desde el punto de vista nuestro del tamaño atómico).

V: Es un caso crítico. Su tamaño atómico implica insolubilidad sustitucional. Sin embargo, el diagrama de fases Zr - V, del lado del V, indica que este sistema es una de las excepciones a la regla de tamaños atómicos de Hume-Rothery. En consecuencia, no podríamos argumentar que debería ser intersticial por efecto de tamaño atómico.

Coherentemente, por su conducta de difusión, el V se comporta como un soluto sustitucional en Zr (Tabla 42).

En Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Be la regla de tamaños atómicos parece bien restrictiva en el diagrama de fases. Por ello, el V aparece como una excepción al examinar el diagrama de fases.

#### V.II.4 - Síntesis

Resumiendo:

- a) Las reglas de Hume-Rothery definen los sistemas intersticiales usando los mismos criterios que las reglas de Anthony (tamaño iónico, efecto de valencia relativa, electronegatividad), pero las reglas de Hume-Rothery incluyen la correlación entre solubilidades sólidas y modo de disolución.
- b) Las reglas de Hume-Rothery más la condición adicional (V.II.2.c) -que incluye la correlación entre solubilidad sólida y modo de disolución de los elementos alcalinos y alcalino-térreos en Zr- explican el uso del gráfico de Hägg o de Hume-Rothery para predecir la conducta de difusión del soluto.
- c) Finalmente, proponemos:

La condición de tamaño iónico, más la condición adicional (efecto de tamaño atómico relativo y  $R_{\text{solute}}^{\text{atómico}} < R_{\text{solvente}}^{\text{atómico}}$ ) más la observación de los diagramas de fase,

como criterio alternativo para definir los sistemas intersticiales metal-metal.

Este criterio a diferencia del criterio de Anthony, no exige una definición de la valencia de los solutos (aunque ella está implícita en la observación de los diagramas de fase -insolubilidad sustitucional vs. efecto de valencia relativa-).

## APENDICE "A"

Nota: El presente Apéndice está basado en el artículo de revisión de T. Anthony (1969).

### 1. Impurezas intersticiales en Pb (f.c.c.)

En el año 1896<sup>6</sup> Roberts-Austen encontró que el Au difunde rápidamente en Pb a temperaturas moderadas. Ese resultado fué confirmado por Orstrand y Dewey (1915). Contrariamente la autodifusión en Pb es pequeña en el mismo rango de temperaturas de acuerdo con las medidas de varios autores (Hevesy et al, 1932) (Nachtrieb y Handler, 1955) (Okerse, 1954) (Resing y Nachtrieb, 1961) (Oberdorfer y Grass, 1970). Seith y Keil en el año 1933 y Dyson et al en 1966, midieron la difusión de Ag en Pb. La difusión de Cu en Pb fue estudiada por Dyson et al en 1966. La característica más notable de todas estas mediciones es que la difusividad de los metales nobles en Pb es varios órdenes de magnitud mayor que la autodifusividad del solvente puro. En el punto de fusión del Pb  $D_{Pb}^{Cu} / D_{Pb}^{Pb} = 2 \times 10^4$  y  $D_{Pb}^{Au} / D_{Pb}^{Pb} = 4 \times 10^3$ .

Seith y Keil (Seith y Keil, 1933) midieron la autodifusividad del plomo en aleaciones diluídas de oro en plomo, encontrando que la presencia del soluto rápido no realza la difusividad del solvente. Mediciones posteriores (Dyson et al, 1966) confirmaron ese resultado y mostraron que se repite en aleaciones diluídas de Ag en Pb y de Cu en Pb. Estos hallazgos obligan a excluir, como dominantes para la difusión de metales nobles en Pb, los mecanismos de vacancias, intercambio cíclico e intersticial~~cy~~ y señalan al mecanismo de intersticiales como el más probable.

La difusividad de Au (Ascoli, 1960) y Cu (Dyson et al, 1966) es la misma en Pb poli y monocristalino. Suponiendo difusión en dislocaciones, los parámetros de difusión de Cu y Au en Pb exigirían densidades de dislocaciones excesivamente grandes (Kidson, 1966) (Dyson et al, 1966). Además la solubilidad y difusividad de Au, son insensibles al contenido creciente de dislocaciones en Pb (Kidson, 1966). Este conjunto de resultados obliga a concluir que los llamados "caminos de rápida difusividad" -dislocaciones y límites de grano- no son responsables de la difusión rápida de metales nobles en plomo.

## 2. Impurezas intersticiales en Estaño

La magnitud de las difusividades de Cu (Dyson et al, 1967), Ag y Au (Dyson 1966) en monocristales de Sn muy puro implica la disolución disociativa y migración intersticial de esas impurezas en estaño.

El coeficiente de difusión de Zn en Sn policristalino es mucho mayor que la autodifusión del solvente. (Bergner, Lange, 1966). El realce (Bergner, Lange 1966) de la autodifusión de Sn en una aleación de Zn (1 at %) en Sn es despreciable, en cambio el mínimo realce esperable para mecanismo de vacancias es un orden de magnitud. Parece, entonces, probable la difusión intersticial de Zn en Sn, aún cuando los resultados de Bergner y Lange no permiten desechar la contribución de dislocaciones y bordes de grano. El estaño es un metal tetragonal centrado en el cuerpo. Por ello la difusión en estaño es anisotrópica. Cuando opera el mecanismo de vacancias (autodifusión), la difusividad en la dirección  $a$  es mayor que en la dirección  $c$  (Meakin y Klokholm, 1960). A lo largo del eje  $c$  existe un gran túnel de intersticiales, mientras en la dirección  $a$  del Sn el átomo difundente intersticial recorre un camino zigzagueante. Puede preverse entonces, como otra característica importante de las impurezas metálicas intersticiales que la dirección de más rápida difusividad sea el eje  $c$ .

La difusión de Au y Ag en Sn es un orden de magnitud mayor en la dirección  $c$  que en la dirección  $a$  (Dyson, 1966).

La difusión de Cu en Sn es más rápida a lo largo del eje  $c$  y excede en 12 órdenes de magnitud a la autodifusión de Sn (Dyson, 1966).

## 3. Impurezas intersticiales en Indio

La Ag y el Au en In son impurezas  $10^2$  y  $10^3$  veces más rápidas que el solvente (Powell, Braun, 1960) (Anthony, Turnbull, 1966). En solución saturada de oro en indio no se detectó incremento en la autodifusión de Indio (Powell, Braun, 1960).

Mediciones en Indio mono y policristalino y el cálculo de la densidad de dislocaciones desde los parámetros medidos de difusión eliminan como posibles mecanismos los "caminos de rápida difusividad".

En consecuencia: Ag y Au forman soluciones intersticiales parciales en Indio y difunden en él por mecanismo intersticial.

El Indio posee estructura fcc levemente distorsionada:  $c/a = 1,07$ . En autodifusión -mecanismo de vacancias- el eje  $a$  es la dirección más rápida, pero la anisotropía de difusión es pequeña. La Ag difunde más rápidamente en la dirección  $c$ , pero nuevamente el efecto es pequeño. En contraste con la gran anisotropía difusional de Ag en Sn, la reducida magnitud de ese efecto para el sistema Ag en In dificulta su interpretación en términos de un mecanismo particular de difusión.

#### 4. Impurezas intersticiales en Talio

La muy rápida difusividad de Au y Ag en Tl, órdenes de magnitud mayor que la autodifusividad del solvente, se explica a la luz del mecanismo intersticial. (Anthony et al, 1968).

Las mediciones fueron hechas en monocristales de Tl, no hubo entonces límites de grano que contribuyeran a la difusión. Los parámetros medidos y la consistencia interna de los resultados obtenidos en muestras de distinto contenido de dislocaciones indican que no hubo contribución del mecanismo de dislocaciones a la difusión (Anthony et al, 1968). El estudio de este sistema descubrió dos nuevas características de difusión de solutos metálicos, explicables en términos de migración intersticial:

- 1) El Talio transforma a  $232^{\circ}\text{C}$  desde una fase hcp de baja temperatura ( $< 232^{\circ}\text{C}$ ) a una fase bcc estable a temperaturas mayores que  $232^{\circ}\text{C}$ . La fase cúbica constituye una estructura más abierta en que el volumen por átomo crece un 2%. Según el modelo cristalino de esferas rígidas, la transformación desde la fase compacta a la fase cúbica aumentaría la movilidad atómica, así ocurre en autodifusión, donde opera el mecanismo de vacancias. La autodifusividad crece 25 veces cuando el Tl transforma desde la fase hcp a la fase bcc. En cambio la difusividad intersticial es muy poco sensible a la transformación de fase del solvente. Recordando que

$$D_m = D_i X_i + D_s X_s, \text{ con } X_i = \frac{c_i}{c_i + c_s} \text{ y } X_s = \frac{c_s}{c_i + c_s}$$



se encuentra que la difusividad de Ag en Tl permanece inmodificada por la transformación de fase, tal como si las variaciones en  $D_i$ ,  $D_s$ ,  $c_i$  y  $c_s$  en la transformación, se compensaran.

- 2) Un cristal hcp contiene grandes intersticios octaédricos y pequeños intersticios tetraédricos. Ambos alternan en el plano basal; en ese plano el intersticial que migra de un sitio octaédrico a otro pasa siempre por un intersticio menor, tetraédrico. En la dirección del eje c, los intersticios octaédricos se apilan en columnas, el intersticial migra sin pasar por intersticios pequeños. De allí puede preverse, tal como se observa para Au y Ag difundiendo en Tl hcp, que la energía de migración en la dirección paralela al eje c debe ser menor que la energía de migración en la dirección perpendicular al eje c.

## 5. Impurezas intersticiales en tierras raras

El Pr existe en dos formas cristalográficas. Una fase  $\alpha$ , hcp, estable a temperaturas menores que 795°C y una fase  $\beta$ , bcc, estable a más altas temperaturas.

La autodifusión en Pr- $\beta$  es  $10^2$  veces más rápida que en los llamados metales normales; su energía de activación medida es menor en un 30% que el valor previsto por las reglas semi-empíricas. El factor de frecuencia está contenido en el rango  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{seg} \leq D_0 \leq 10^2 \text{ cm}^2/\text{seg}$ . El gráfico de Arrhenius no muestra curvatura, pero el intervalo de temperaturas en que existe la fase  $\beta$  es pequeño (Dariel, 1968).

Existen dos valores de coeficiente de autodifusión medidos en el rango superior de temperatura del Pr- $\alpha$ , hcp. Estos valores no permiten el cálculo de la energía de activación y factor de frecuencia, pero muestran claramente la influencia de la transformación de fase sobre las autodifusividades. La alta movilidad de los átomos en la estructura más abierta, bcc, incrementa en dos órdenes de magnitud el coeficiente de autodifusión desde el Pr-hcp al Pr-bcc. (Dariel, 1968).

Estas propiedades muestran al Praseodimio análogo con el Zr en autodifusión y toman particularmente interesante para nosotros la conducta de difusión de me

tales nobles y metales de transición del primer período largo -Cr y Co- en Praseodimio.

La difusión de esos solutos en Praseodimio se caracteriza porque las difusividades de los solutos son mayores que los coeficientes de autodifusión del Praseodimio en un factor 10 a  $10^2$  en la fase bcc y en un factor  $10^3$  a  $10^4$  en la fase hcp. Las energías de activación son significativamente menores que la energía de activación para autodifusión. La transformación desde la estructura hexagonal compacta a la estructura cúbica ejerce pequeñísimo efecto sobre las difusividades del soluto.

Además se cumple que  $D_{Ag} < D_{Au} < D_{Cu}$ , relación ésta válida toda vez que los metales nobles difunden intersticialmente (Dariel, 1970).

Contrariamente, los solutos sustitucionales -La, Ho, In- tienen en Pr-bcc difusividades próximas a la del mismo Pr. Además, las difusividades en La, Ho e In en Pr crecen 100 veces al transformar el Pr desde Pr hcp a Pr bcc (Dariel, 1968).

Au y Ag se disuelven disociativamente y difunden por mecanismo intersticial en las dos fases cúbicas -( $\gamma$ , fcc) y ( $\delta$ , bcc)- del Cerio (Dariel et al, 1972).

Medidas preliminares mostraron que las difusividades de Cr y Co, Cu, Ag y Au en La y Nd son órdenes de magnitud mayores que las autodifusividades del solvente (Dariel, 1968).

Cuando el solvente es Ce o Pr, el tamaño de grano es grande en la fase de baja temperatura, la fase de altas temperaturas existe a temperaturas  $> 0,7 T_f$  y en ambas fases los perfiles de penetración son los correspondientes a difusión en volumen.

El realce de difusividad por segregación de soluto a la red de dislocaciones exigiría valores prohibitivamente grandes de densidades de dislocaciones o del diámetro del núcleo de la dislocación. No hay, entonces, contribución de "cortos circuitos" a la difusión (Dariel, 1968).

## 6. Impurezas intersticiales en metales alcalinos

Si bien el mecanismo de difusión de impurezas en los metales alcalinos no está aún definido (Anthony, 1969), diferentes consideraciones apuntan hacia la posibilidad de mecanismos intersticial o disociativo para los metales nobles en Li y Na.

En el caso del Au en Na hay una fuerte similitud con el caso del Au en Pb (Barr et al, 1966). Una serie de mediciones (Ott y Lodding, 1968) de diferentes solutos en Li muestran claramente una disminución de la difusividad al aumentar la valencia del soluto, lo que estaría de acuerdo con un comportamiento de la di fusión con características intersticiales.

## APENDICE 'B'

### OTROS MECANISMOS DE DIFUSION

Aun cuando la hipótesis, sustentada en este trabajo, de los metales de transición del primer período largo -Cr, Mn, Fe, Co- disolviéndose y difundiendo intersticialmente en Zr necesita evidencias experimentales directas (Giessen et al, 1971 ), veremos que otros mecanismos alternativos son poco probables y no contribuyen a dilucidar la conducta de difusión de esas impurezas en Zr.

#### 1. Mecanismo de dislocaciones

En autodifusión, cuando el camino de difusión es mucho mayor que el espaciado entre dislocaciones distribuidas al azar en la red metálica, el perfil de penetración es gaussiano y la difusividad medida se expresa como:

$$D_m = g \cdot D_d + (1 - g) \cdot D_v \quad (1)$$

donde  $g$  es la fracción de tiempo que el átomo difundente permanece en la vecindad de las dislocaciones,  $D_d$  es el coeficiente de difusión en las dislocaciones y  $D_v$  es el verdadero coeficiente de difusión en volumen (Hart, 1957). Mortlock (1960) sugirió que en heterodifusión la tendencia del soluto a segregar en las dislocaciones aumenta la contribución de  $D_d$  a la difusividad medida:  $g$  es proporcional no sólo a la fracción de sitios de red en las dislocaciones  $-F-$  sino también al coeficiente de segregación  $-k = C_d/C_0-$ .

Si suponemos que las muy rápidas difusividades de Cr, Mn, Fe y Co en Zr, son bajas difusividades en volumen realzadas por la presencia de dislocaciones, de la ecuación (1) es:

$$(D_m - D_v) = g (D_d - D_v) \quad (2)$$

Y como  $D_v \ll D_m, D_d$  :

$$D_m \simeq g \cdot D_d \quad (3)$$

como  $D_m = D_{m0} \exp(-Q_m/RT)$  y  $D_d = D_{d0} \cdot \exp(-Q_d/RT)$

es  $D_{m0} \cdot \exp(-Q_m/RT) = g \cdot D_{d0} \cdot \exp(-Q_d/RT) \quad (4)$

Por otra parte  $g = F (C_d/C_0 = (a/A) \rho (C_d/C_0))$  (5), donde  $C_d$  es la concentración de difundente en la vecindad de las dislocaciones y  $C_0$  la concentración de difundente en la red.  $C_d/C_0 = \exp(W/RT)$ ,  $W$  es la energía de interacción entre dislocación e impureza;  $A$  es la densidad de sitios de red en el metal,  $a$  el número de sitios de red asociados con la sección transversal de las dislocaciones y  $\rho$  la densidad de dislocaciones.

Combinando las ecuaciones (4) y (5) se obtiene:

$$D_{m0} = (a/A) \cdot \rho \cdot D_{d0} \quad (6)$$

Si adoptamos para el Zr :  $A = 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$ ,  $a = 10$  y  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{seg} \leq D_0 \leq 10^2 \text{ cm}^2/\text{seg}$  resulta de la ecuación (6) que sólo valores muy altos de  $\rho$  -  $\rho \sim 10^9 - 10^{14} \text{ líneas/cm}^2$  - pueden originar los valores de  $D_0$  medidos para la difusión de Cr y Mn en ambas fases del Zr y de Fe en Zr- $\alpha$  (Tabla B-1).

TABLA B-1

Difundente	$D_0 \text{ cm}^2/\text{seg}$	Solvente	$D_0 \text{ cm}^2/\text{seg}$	Referencias
	Zr- $\alpha$		Zr- $\beta$	
Cr <sup>51</sup>	$4,9 \times 10^{-3}$		$2,07 \times 10^{-3}$	Este trabajo
Mn <sup>54</sup>	$2,4 \times 10^{-3}$		$5,6 \times 10^{-3}$	
Fe <sup>59</sup>	$1,2 \times 10^2$			Este trabajo y Hood, 1972 Valor estimado

En cambio el valor esperable de la densidad de dislocaciones en las muestras de Zr- $\alpha$  empleadas es del orden de  $10^6$  líneas/cm<sup>2</sup> en virtud de los prolongados recocidos de estabilización en lo alto de la fase  $\alpha$  a que fueron sometidas. Por otra parte  $\sim 3 \times 10^6$  líneas/cm<sup>2</sup> es el valor obtenido por D.Mills (1966) para la densidad de dislocaciones en Zr- $\alpha$  bien recocido, a partir de estudios de figuras de corrosión.

No obstante la posibilidad de que la transformación  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  sea martensítica y genere un gran número de dislocaciones en el material, la insensibilidad de los parámetros de difusión de Cr y Mn en Zr a la transformación polimórfica del solvente induce a suponer un valor comparable  $\sim 10^6$  en las muestras de Zr- $\beta$ . Debemos recordar además que la técnica de recocido utilizada permitió estabilizar las muestras en la fase  $\beta$  y obtener el par de difusión a la temperatura de difusión sin pasar por la transformación de fase.

Es interesante mencionar la observación de Kidson sobre difusión de solutos en Ti- $\beta$ . Kidson (1965) dice que la difusividad de solutos en Ti- $\beta$  crece como la tendencia a la segregación y considera -según el modelo de Mortlock- que este hecho es indicativo de que opera el mecanismo de dislocaciones.

Sin embargo, nuestros resultados experimentales -difusión de Fe<sup>59</sup> en Zr- $\alpha$ - probaron que para las impurezas rápidas en Zr los segregados actúan como sumideros del flujo de difusión. La elevada energía de activación obtenida para la difusión de Fe<sup>59</sup> en Zr- $\alpha$  sería entonces una consecuencia del hecho de que las difusividades medidas a temperaturas en que es esperable un mayor efecto de segregación, son valores disminuídos por ese efecto.

## 2. Mecanismo de vacancias

Si suponemos que los elementos de transición del primer período largo -Cr, Mn, Fe y Co- se disuelven sustitucionalmente y difunden en Zr vía mecanismo de vacancias, la comprensión de la diferencia entre la autodifusividad del solvente y la difusividad de la impureza a dilución infinita debe basarse en la interpretación teórica de las diferencias en energías de activación  $-\Delta Q-$ .

Dos modelos fueron propuestos para explicar esas diferencias:

Uno de ellos considera solamente la deformación elástica proveniente de las diferencias de tamaño entre átomos de soluto y átomos de solvente e ignora

los efectos de valencia relativa (Swalin, 1957).

El otro modelo (Lazarus, 1954, 1955) (Le Claire, 1962, 1964) ignora las diferencias de tamaño y considera solamente el efecto de valencia debido a la interacción electrostática entre la carga apantallada del ión impureza y la carga negativa asociada con las vacancias.

De ambas aproximaciones, es la de Lazarus-Le Claire la que dió resultados en mejor acuerdo con la experiencia.

Ese modelo fue elaborado únicamente para solventes monovalentes de estructura f.c.c. y solutos homovalentes con el solvente o de la misma fila que el solvente en la Tabla Periódica. En esos casos el acuerdo entre  $\Delta Q$  teórico y  $\Delta Q$  experimental es bueno.

Fue extendido por Gathe (1964) al Zn, elemento bivalente de estructura h.c.p. Es de muy difícil aplicación al Zr- $\alpha$  o Zr- $\beta$  dado que el Zr y las impurezas cuya difusividad en Zr fue medida son elementos de transición por lo que la valencia relativa es difícil de definir. Esas impurezas no pertenecen además a la misma fila que el solvente en la Tabla Periódica. En este sentido es interesante señalar que en sistemas comparables: heterodifusión de Cr, Mn, Fe, Co y Ni en U- $\gamma$  y Ti- $\beta$  (en este último metal las impurezas pertenecen al mismo período que el solvente), los intentos realizados para aplicar el modelo de Lazarus-Le Claire resultaron infructuosos (Rothman, Peterson, 1965) (E.Santos, 1971).

Aún tratándose del soluto Ag, difundente sustitucional del mismo período que el Zr, una dificultad adicional surge en el caso del Zr- $\alpha$  para la aplicación del modelo dada la dispersión en los valores medidos de la energía de activación para la autodifusión.

## B I B L I O G R A F I A

- Achter M.R., Smoluchowski R., (1949), Phys. Rev., 76, 470
- Adda Y. et Philibert J. (1966), "La Diffusion dans les Solides", T.I et II., Presses Universitaires de France, Paris- VI<sup>e</sup>.
- Agarwala R.P., Murarka S.P. and Anand M.S. (1965), Trans. AIME, 233, 986.
- Agarwala R.P. and Paul A.R. (1967), Proc. of Nuclear and Radiation Chemistry Symposium, Poona.
- Agarwala R.P., Murarka S.P., Anand M.S. (1968), Acta Met., 16, 61.
- Anthony T.R., Turnbull D. (1966), Phys, Rev., 151, 495.
- Anthony T.R., Dyson B.F., Turnbull D. (1968), J.Appl.Phys., 39, 1391.
- Anthony T.R. (1969), "Vacancies and Interstitials in Metals", North-Holland, Amsterdam, 935.
- Anthony T.R., Miller J.W. and Turnbull D. (1969), Scripta Met., 3, 183.
- Askill J., Gibbs G.B. (1965), Phys. Stat. Sol., 11, 557.
- Ascoli A. (1960), J.Inst.Met., 89, 218.
- Balluffi R.W., Resnick R. (1953), Report SEP-118.
- Barr L.W., Mundy J.N., Smith F.A. (1966), Phil. Mag., 14, 1299.
- Barrett C.S., Massalski T.B. (1966), "Structure of Metals", McGraw-Hill Book Co., New York.
- Bergner D., Lange W. (1966), Phys. Stat. Sol., 18, 67.
- Betterton J.O., Easton D.S. (1958), Trans. AIME, 212, 470
- Betterton J.O.Jr., Easton D.S. (1959), U.S. At. Energy Comm. ORNL-2893, 36.
- Blinkin A.M., Vorobiov B.B. (1964), Ukranskiy Fiziki Zhurnal, IX, N° 1, 91.
- Borisov E.V., Godin Yu.G., Gruzin P.L., Yevstuyukhin A.I., Emelyanov V.S. (1957), (Trans. of All-Union Conference on Radioactive and Stable Isotopes and Their Use in the National Economy and in Science), Izd.A.N.SSSR 2nd, Moscow, 292.
- Borisov E.V., Godin Yu.G., Gruzin P.L., Yevstuyukhin and Emelianov V.S. (1958), Metall. Metallov Izdatel'stvo Akad. Nauk.SSSR (1958), 196.



- Borsenberger P.M. (1967), Thesis, Department of Materials Science, Stanford University, Stanford, California, U.S.A.
- Carlson O.N., Borders E., trabajo sin publicar, citado en Lustman B. and Kerze F. (eds.) (1955), *Metallurgy of Zirconium*, McGraw-Hill Book Co., New York. U.S.A., 481-483.
- Carslaw H.S., Jaeger J.C. (1959), *Conduction of heat in Solids*, Oxford (Clarendon Press), 2nd Edition.
- Combronde J., Brebec G. (1971), *Acta Met.*, 19, 1393.
- Chih-wen Mao (1972), *Phys.Rev.B*, 5, 4693.
- Chiotti P., Kilp G.R. (1959), *Trans. AIME*, 215, 892.
- Chiotti P., Kilp G.R. (1960), *Trans. AIME*, 218, 41.
- Daniel M.P. (1968), "Diffusion Studies in Rare-Earth Metal Systems". Thesis, Israel Atomic Energy Commission, Nuclear Research Centre- Negev, Israel.
- Daniel M.P. (1970), *Phil.Mag.*, 22, 563.
- Daniel M.P., Dayan D., Calais D. (1972), *Phys. Stat. Sol. (a)*, 10, 113.
- Davies B.E., McMullen W.D. (1972), *Acta Met.*, 20, 593.
- Domagala R.F., McPherson D.J., Hansen M. (1953), *Trans. AIME*, 197, 73.
- Dupuoy J.M., Mathie J., Adda Y. (1966), *Mém.Scie.Rev.Métallurg.*, 63, 481.
- Dyment F., Libanati C.M. (1968), *Journal of Mat.Scie.*, 3, 349.
- Dyson B.F., Anthony T.R., Turnbull D. (1966), *J.Appl.Phys.*, 37, 2370.
- Dyson B.F. (1966), *J.Appl.Phys.*, 37, 2375.
- Dyson B.F., Anthony T.R., Turnbull D. (1967), *J.Appl.Phys.*, 38, 3408.
- Elliott R.P. (1965), "Constitution of Binary Alloys", First Supplement, McGraw-Hill Book Co., New York, 176, 279, 295, 344, 445, 621, 680, 838, 866.
- Emelyanov V.S., Godin Yu.G., Evstuyukhin A.I. (1961), *Soviet J.At.Energy*, 2, 528.
- Federer J.I. and Lundy T.S. (1963), *Trans. AIME*, 227, 592.
- Fedorov G.B., Zhomov F.I. (1959), *Metallurgiya i Metallovedenie Chistyykh Metallov*, N° 1, 162.

- Fedorov G.B., Gulyakin V.D. (1959), *Metallurgiya i Metallovedenie Chistykh Metallov*, N° 1, 170.
- Fedorov G.B., Zhomov F.I., Smirnov E.A. (1966), *Metallurgiya i Metallovedenie Chistykh Metallov*, N° 5, 22.
- Ferro A. (1957), *J. Appl. Phys.*, 28, 895.
- Fisher E.S., Renken C.J. (1964), *Phys. Rev.*, 135, (2A), A482.
- Flubacher, P. (1963), *EIR-Bericht* N° 49.
- Frank F.C., Turnbull D. (1956), *Phys. Rev.*, 104, 617.
- Friedel J. (1954), *Adv. Phys.*, 3, 446.
- Frye J.H. Jr., Betterton J.O. Jr., Easton D.S. (1972), *Acta Met.*, 20, 1183.
- Gathe P.B. (1964), *Phys. Rev.*, 133, A 1167.
- Gibbs, G.B. (1964), *Acta Met.*, 12, 673.
- Giessen B.C., Ray R. and Hahn S.H. (1971), *Phys. Rev. Letters*, 26, 509.
- Glasstone S., Laidler K.J. and Eyring H. (1941), "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill Book Co., New York.
- Golikov V.M., Matosyan M.A. (1968), *Fiz. Metal. Metalloved.*, 25, 377.
- Gornyy D.S., Al'Tovskiy (1970), *Fiz. Metal. Metalloved.*, 30, 85.
- Gruzin P.L. (1952), *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, 86, 289.
- Gruzin P.L., Emelyanov V.S., Riabova G., Fedorov G.B. (1958), 2nd U.N. International Conf. for Peaceful Uses of Atomic Energy, 19, 187.
- Hägg G., (1929), *Z. Phys. Chem.* 6B, 221; (1930), 7B, 339; (1930), 8B, 445.
- Hansen M. (1958), *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Co., New York, Second Edition, 573, 656, 965, 966, 982, 1220, 1221, 1254.
- Hart E.W. (1957), *Acta Met.*, 5, 597.
- Hevesy G. von, Seith W., Keil A. (1932), *Z. Phys.*, 79, 197.
- Hodgman Ch.D. (1971), "Handbook of Chemistry and Physics", ed. 52, The Chemical Rubber Co., Ohio, U.S.A.
- Hood G.M. (1971), "Diffusion Processes", Vol. I, ed. Sherwood J.N. et al., Gordon and Breach, New York.

Hood G.M., Schultz R.J. (1972), *Phil Mag.*, 26, 293.

Hood G.M., Schultz R.J. (1973), *Progress Report of AECL-C.Ma.*, AECL-4597, 89.

Hume-Rothery A., Raynor G.V. (1954), "The Structure of Metals and Alloys", The Institute of Metals, London, Ed. Richard Clay and Co., Great Britain.

Huntington H.B., Shirm G.A., Wajda E.S. (1955), *Phys. Rev.*, 99, 1095.

Jefferies Z. (1918), *Chem. and Met. Eng.*, vol. 18.

Johnson W.A. (1941), *Trans. AIME*, 143, 407.

Jones M., Le Claire A.D. (1972), *Phil. Mag.*, 26, 1191.

Kidson G.V. and McGurn G.F. (1961), *Can. J. Phys.*, 39, 1147.

Kidson G.V. (1963), *Can. J. Phys.*, 41, 1563.

Kidson G.V. (1965), "Diffusion in B.C.C. Metals", ASM, Metals Park, Ohio, 329.

Kidson G.V. (1966), *Electrochem. Tech.*, 4, 193.

Kidson G.V. (1966), *Phil. Mag.*, 13, 247.

Kidson G.V., Young G.J. (1969), *Phil. Mag.*, 20, 1047.

Kidson G.V., Kirkaldy J.S. (1969), *Phil. Mag.*, 20, 1057.

Kittel C. (1959), "Introduction to Solid State Physics", J. Wiley, New York.

Kirkpatrick M.E. and Larsen W.L. (1961), *Trans. ASM*, 54, 580.

Kristhal M.A., Baranova V.I. (1964), 18, 464.

Lazarus D. (1954), *Phys. Rev.*, 93, 973.

Lazarus D. (1955), "Impurities and Imperfections", ASM Seminar, 107.

Le Claire A.D. (1962), *Phil. Mag.*, 7, 141.

Le Claire A.D. (1964), *Phil. Mag.*, 10, 641.

Le Claire A.D. (1965), "Diffusion in B.C.C. Metals", ASM, Metals Park, Ohio, 3.

Le Claire A.D. (1970), *Phil. Mag.*, 21, 819.

Lee C.H., Spangler G.E., Herman M., Drew J.B. (1963), no publicado.

Lundin C.E., McPherson D.J., Hansen M. (1953), *J. Metals.*, 5, 273.

Lundin C.E., Klodt D.T. (1962), *Trans. AIME*, 224, 367.

- Lyashenko V.S., Bikov B.N. and Pavlinov L.V. (1959), Fiz Metall. Metalloved, 8 362.
- Mackliet C.A. (1958), Phys. Rev., 109, 1964.
- Massalski T.B., Abriata J. (1973), comunicación privada.
- Massalski T.B. (1973), comunicación privada.
- McPherson D.J., Hansen M. (1953), Trans. ASM, 45, 915; discussion, 932.
- Meakin J.D., Klokholm E. (1960), Trans. AIME, 218, 463.
- Miller J.W. (1969), Phys. Rev., 181, 1095; 188, 1074.
- Miller J.W., Edelstein W.A. (1969), Phys. Rev., 188, 1081.
- Miller J.W. (1969), "Diffusion Processes", Vol.I, ed. Sherwood J.N. et al, Gordon and Breach, New York.
- Mills D. (1966), Electrochemical Technology, 4, 300.
- Mortlock A.J. (1960), Acta Met., 8, 132.
- Moskalets V.N., Smirnov Ye.A., Fedorov G.B. (1967), Metallurgy and Metallography of Pure Metals, 6, Moscow, Atomizdat, 5, 189.
- Nachtrieb N.H., Handler G.S. (1955), J.Chem.Phys., 23, 1569.
- Oberdorfer M., Grass F. (1970), Z.Metallk., 61, 458.
- Okkerse B. (1954), Acta Met., 2, 551.
- Ostrand C.E. van, Dewey F.P. (1915), U.S.Geol.Survey, Prof.Paper 95, 83.
- Ott A., Lodding A. (1968), Jül. Conf. 2, Vol.1, 43.
- Pascal P. (1957), "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Masson et Cie. Editeurs, Paris, France, T.III, 591.
- Pauling L. (1960), "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, New York.
- Pavlinov L.V. (1967), Fiz.Metal.Metalloved., 24, 272.
- Pavlinov L.V., Grigoriev G.V., Gromyko G.O. (1969), Izv Akad.Nauk. SSSR, Metal, N° 3, 207.
- Pechin W.H., Williams D.E., Larsen W.L. (1964), Trans. ASM, 57, 464.

- Pfeil P.C.L. (1952), Report AERE M/TN 11.
- Pound G.M., Bitler W.R., Paxton H.W. (1961), Phil. Mag., 6, 473.
- Powell G.W., Braun J.D. (1960), Trans. AIME, 230, 694.
- Resing H.A., Nachtrieb N.H. (1961), J.Phys.Chem.Solids, 21, 40.
- Richter H., Wincierz P., Anderko K., Zwikcer U. (1962), J.Of Less-Common Metals, 4, 252.
- Roberson A.H., Hayes E.T. and Donaldson V.V. (1953), "Zirconium and Zirconium Alloys", ASM, Metals Park, Ohio, 283.
- Roberts-Austen W.C. (1896), Proc. Royal Soc., 187, 404.
- Rothman S.J., Peterson N.L. (1965), "Diffusion in B.C.C.Metals", ASM, Metals Park Ohio, 183.
- Santos E. (1971), comunicación privada.
- Santos E., Dymant F. (1973), Plating, 60, 821.
- Santos E. (1974), Phil.Mag., enviado para su publicación.
- Seibel G. (1962), Thesis, Université de Paris.
- Seith W., Keil A. (1933), Physik Chem., 22, 350.
- Sherby G.D., Simnad M.T. (1961), Trans. ASM, 54, 227.
- Shewmon P.G., Rhines F.N., (1954), Trans. AIME, 200, 1021.
- Shewmon P.G. (1956), Trans. AIME, 206, 918.
- Shewmon P.G. (1963), "Diffusion in Solids", McGraw-Hill Book Co., New York, Chapter 6.
- Shim G.A., Wajda E.S., Huntington H.B. (1953), Acta Met., 1, 513.
- Shim G.A. (1955), Acta Met., 3, 87.
- Shunk F.A. (1966), Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, McGraw-Hill Book Co., New York, 356.
- Suzuoka T. (1961), Trans. Jap. Inst. Met., 2, 25.
- Svechnikov V.M. and Spektor A.T. (1963), Sb.Nauchn.Tr.Inst.Metallofiz., Akad. Nauk Ukr.SSR., 17, 174.
- Tanner L.E., Levinson D.W. (1959), Trans.AIME, 215, 1066

# FOEYBA

- Taylor A. (1961), X-Ray Metallography, J.Wiley, New York, London.
- Tendler R., Varotto C.F. (1972), Journal of Nucl.Mat., 44, 99.
- Tendler R., Varotto C.F. (1973), Journal of Nucl.Mat., 46, 107.
- Tendler R.H.de, Fainstein-Pedraza D., Varotto C.F. (1974), Journal of Nucl.Mat.,  
enviado para su publicación.
- Turnbull D. (1949), Phys.Rev., 76, 471.
- Turnbull D. (1950), "Atom Movements", Séminaire de l'ASM, Chicago.
- Turnbull D., Hoffman R.E. (1954), Acta Met., 2, 419.
- Van Thyne R.J., McPherson D.J. (1955), Trans.ASM, 48, 795.
- Wert C.A., Zener C. (1949), Phys.Rev., 76, 1169.
- Williams J.T. (1955), Trans AIME, 203, 345
- Williams D.E., Jackson R.J., Larsen W.L. (1962), Trans.AIME, 224, 751.
- Zemskiy S.V., Grigorkin V.I., Kukushkina V.N. and Zakharenkova V.I. (1972), Fiz.  
Metall.Metalloved., 33, 1040.
- Zener C. (1952), Imperfections in Nearly Perfect Crystals, J.Wiley, New York.
- Fisher J.C. (1951), J.Appl.Phys. 22, 74.
- Kaufman L. (1959), Acta Met., 7, 575.
- Speich G.R. and Kulin S.A. (1953), "Zirconium and Zirconium Alloys", ASM, Cleve-  
land, Ohio, 197-207.
- Philips J.C. (1972), Comments in Solid State Physics, 4, 91.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DIFUSION DE IMPUREZAS EN Zr

Ruth Hojvat de Tendler

(Figuras)

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE  
DOCTOR EN QUIMICA  
Orientación Química-Física

1974

1523

FIGURAS correspondientes a los CAPITULOS I y II

- Figura 1: Q versus la temperatura absoluta de fusión. Regla semi-empírica:  
 $Q = 34 \cdot T_f$ .
- Figura 2: Qobservada versus Qcalculada. Regla semi-empírica:  $Q = R \cdot T_f (K+1,5V)$   
(Sherby, Simnad, 1961).
- Figura 3: Coeficientes de autodifusión en metales bcc "anómalos" y "normales"  
(Askill, Gibbs, 1965).
- Figura 4: Valores experimentales conocidos de  $D_0$  para autodifusión en metales.
- Figura 5: Regla semi-empírica de Gibbs: Energía libre de difusión a la temperatura de fusión versus la temperatura de fusión. Metales de estructura fcc y hcp.
- Figura 6: Regla semi-empírica de Gibbs: Energía libre de difusión a la temperatura de fusión versus la temperatura de fusión. Metales de estructura bcc.
- Figura 7: Condición de tamaño: regla de Hägg y zona definida por las nuevas soluciones intersticiales (regla de Hägg modificada).



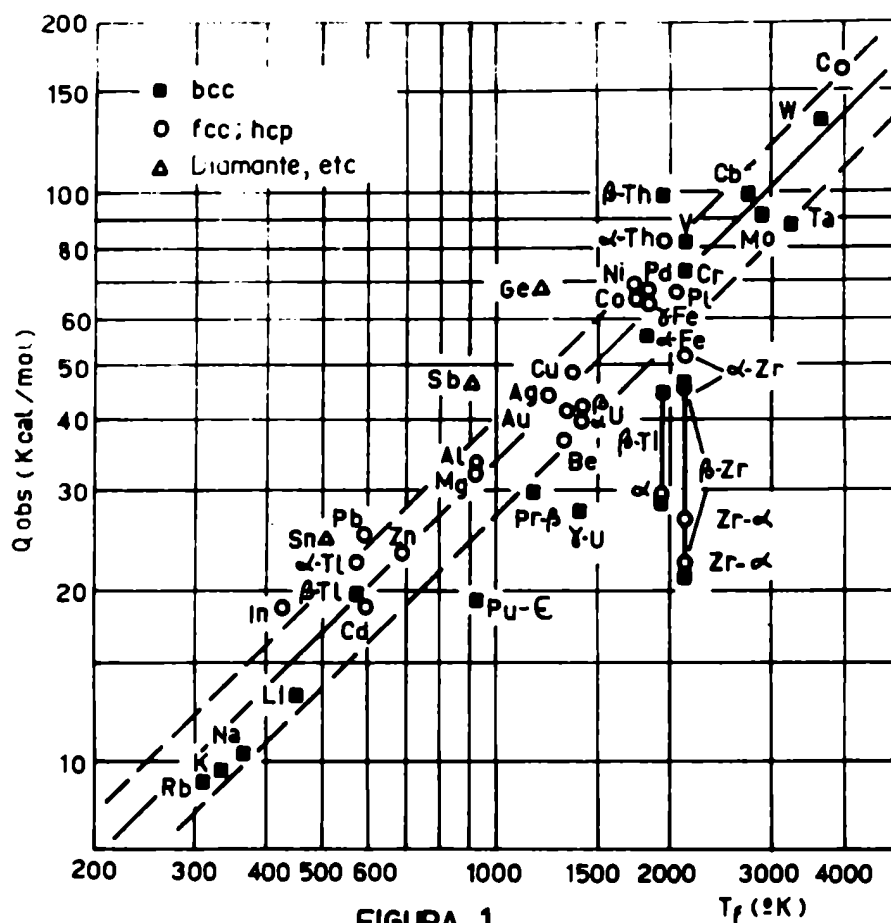


FIGURA 1

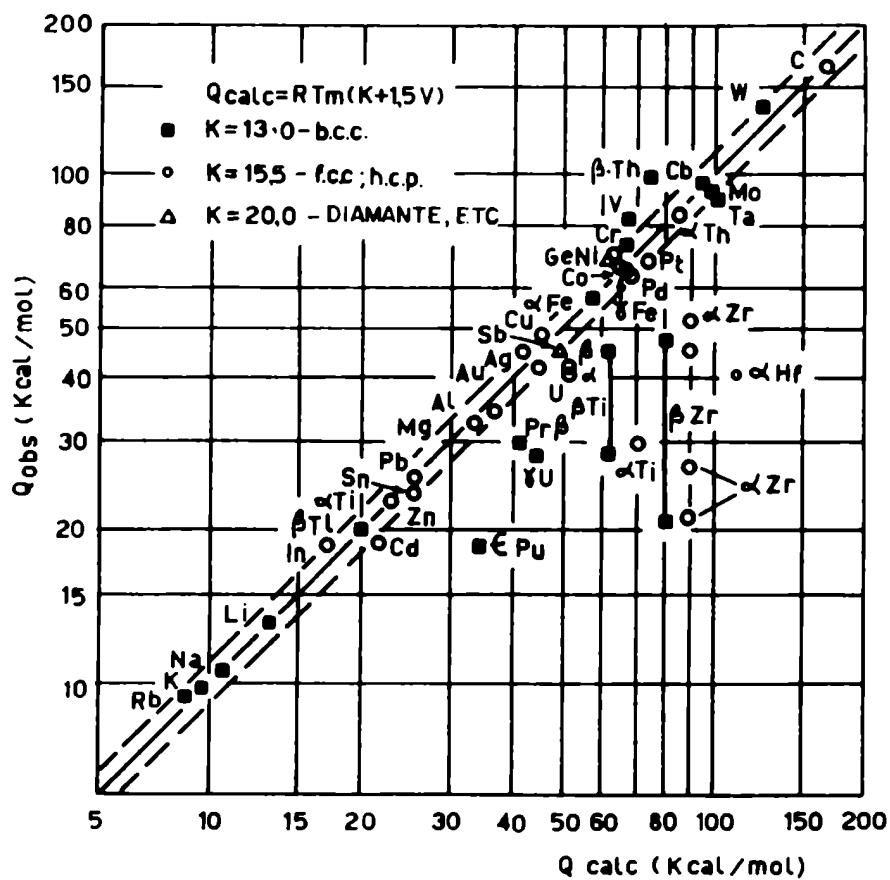
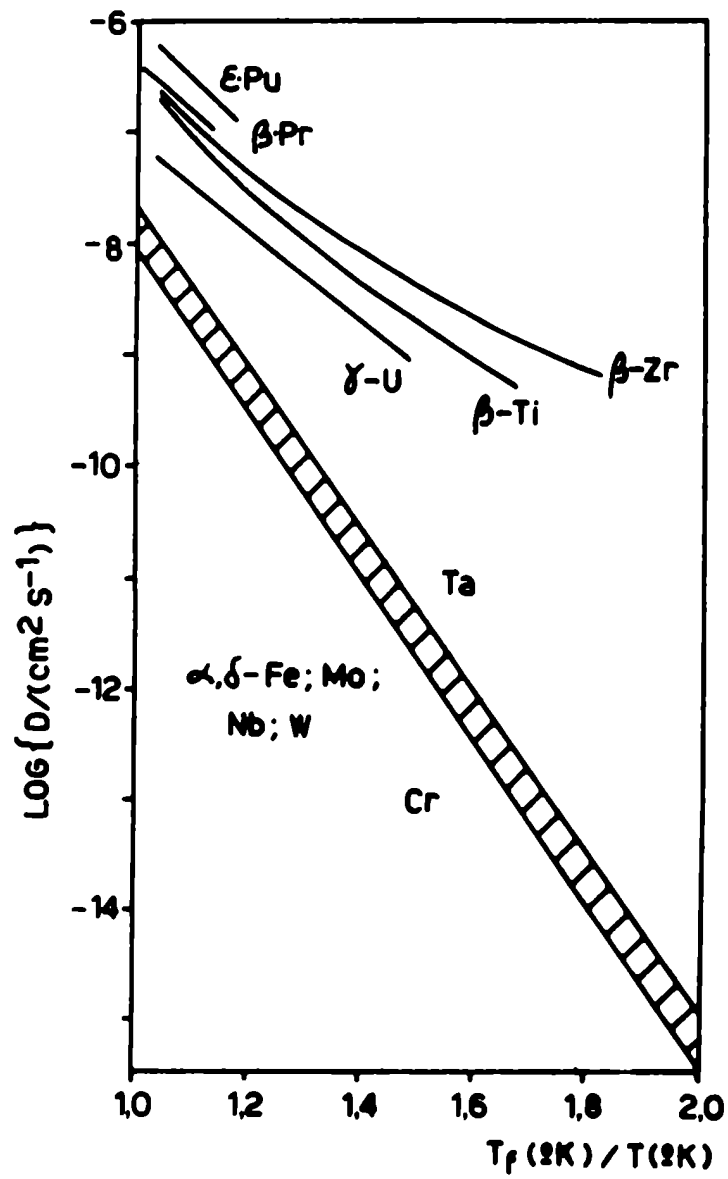
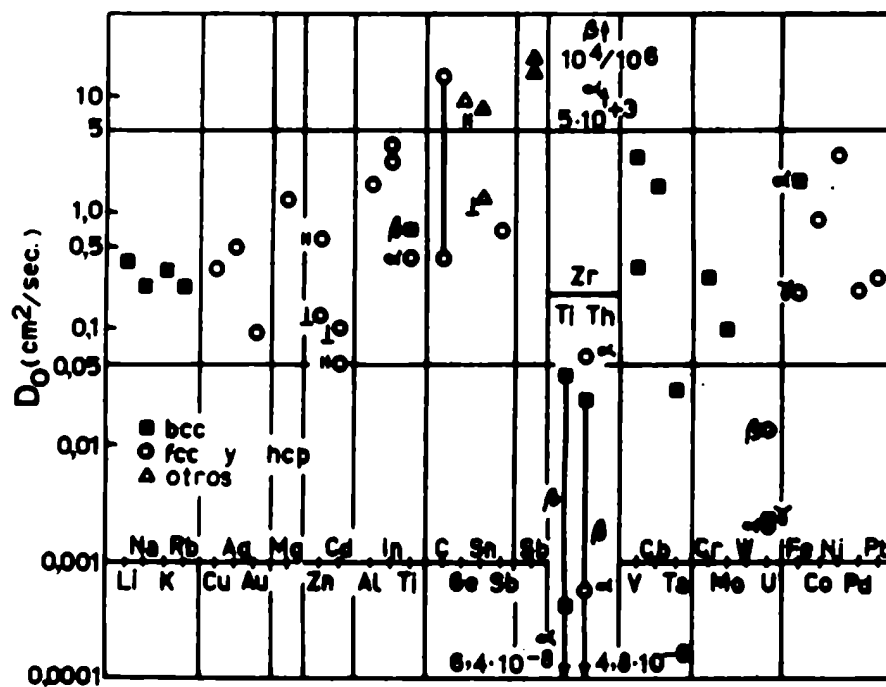


FIGURA 2



**FIGURA 3**



**FIGURA 4**

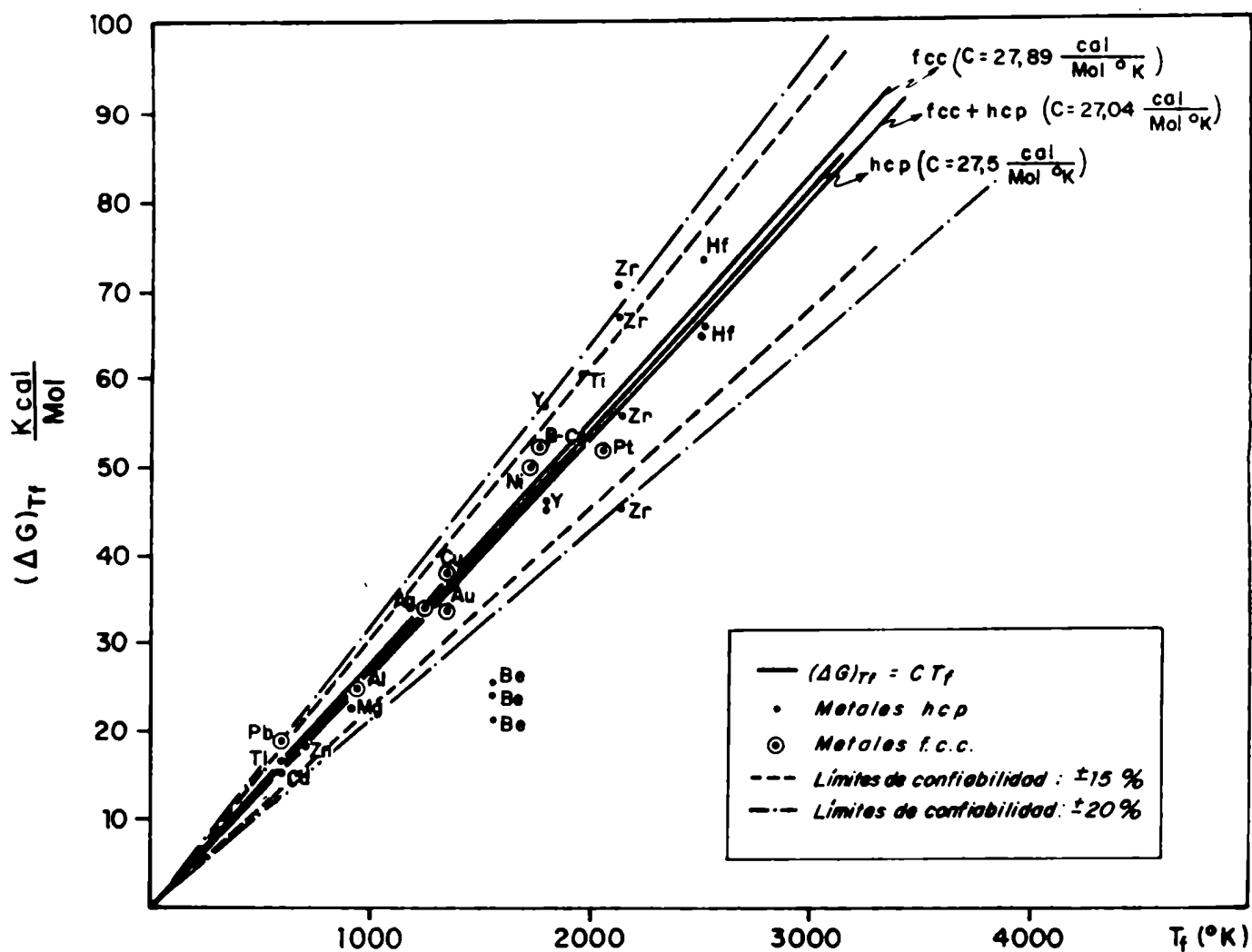
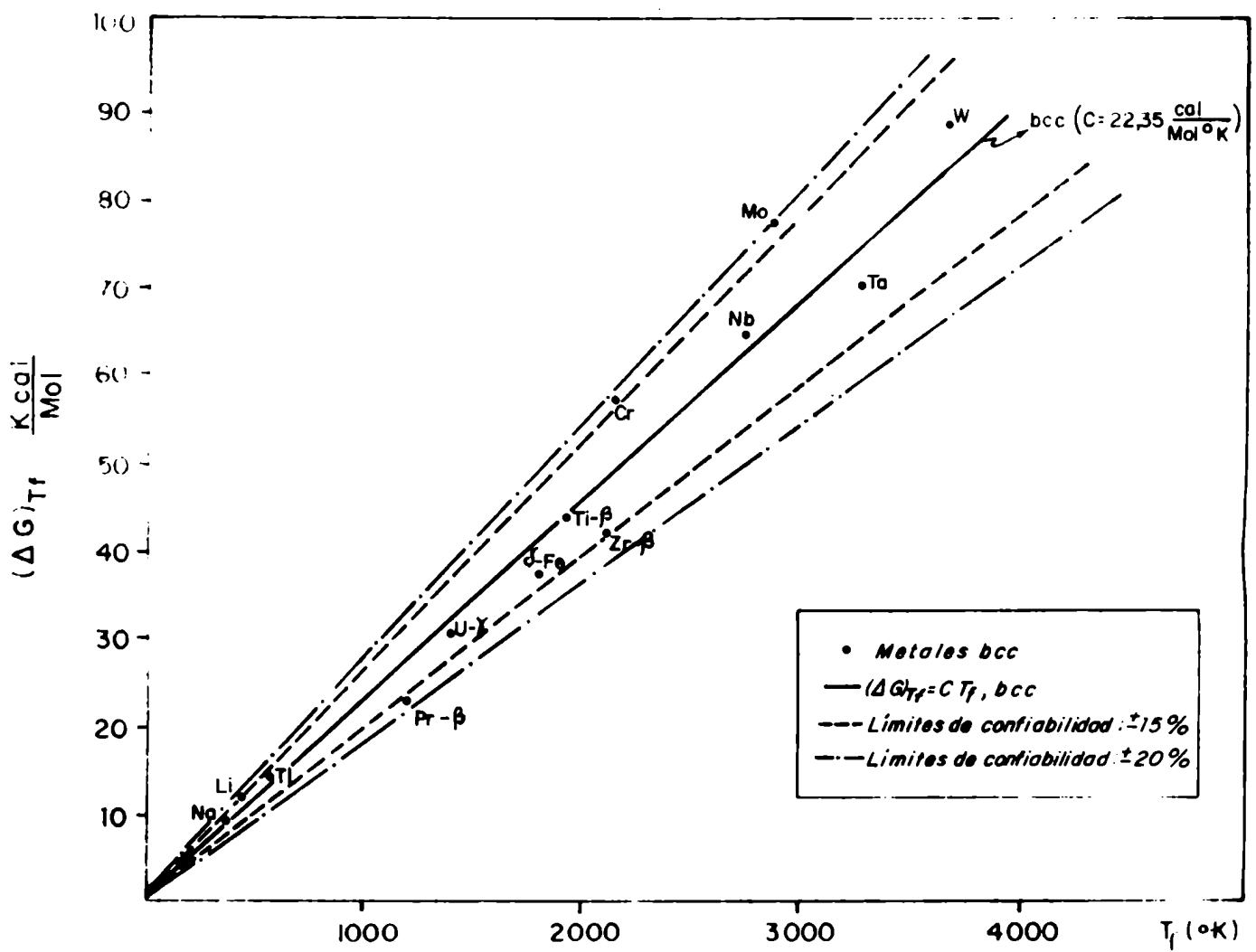


FIGURA 5



**FIGURA 6**

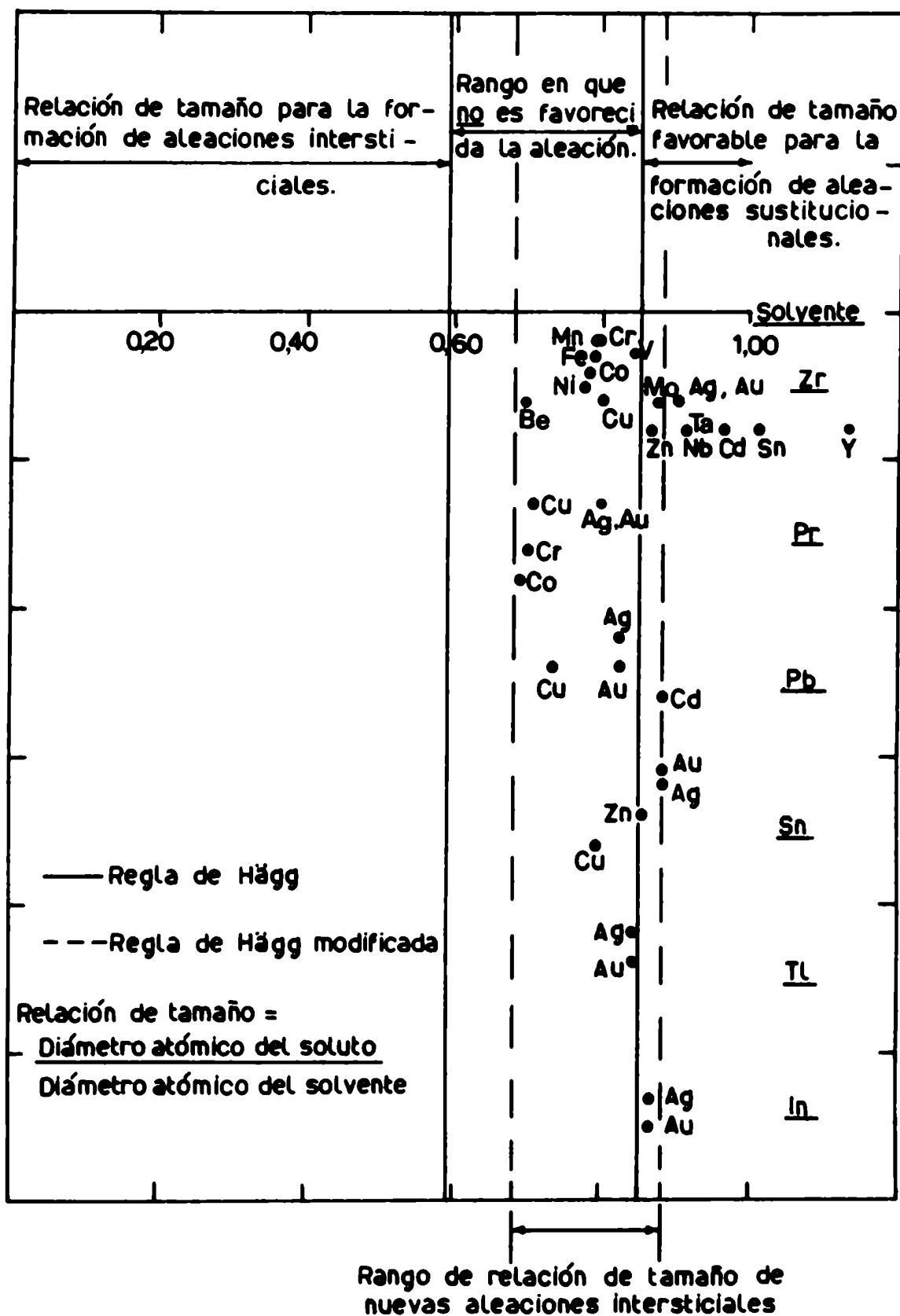


FIGURA 7

FIGURAS correspondientes al CAPITULO III.

Figura 8: Esquema de un límite de grano: lámina de espesor  $\delta$  limitada por dos planos paralelos, perpendiculares a la superficie de la muestra.

Figura 9: Fotomicrograffías de policristales estabilizados de Zr- $\alpha$ . Iluminación con Luz Polarizada.

- a) Muestra de Zr 59, estabilizada recociendo según el esquema indicado en la Tabla 7 (5ta. fila).
- b) Muestra de Zr S, estabilizada recociendo según el esquema indicado en la Tabla 7 (6ta. fila).
- c) Muestra de Zr 49, estabilizada recociendo según el esquema indicado en la Tabla 8.

Figura 10: Esquema del conjunto de horno y sellado de cuarzo empleados para realizar los recocidos de difusión de  $\text{Cr}^{51}$ ,  $\text{Mn}^{54}$ ,  $\text{Fe}^{59}$ ,  $\text{Co}^{60}$  y  $\text{Ag}^{110}$  en Zr- $\alpha$ .

Figura 11: Esquema del dispositivo de cuarzo empleado para realizar los recocidos de difusión de  $\text{Zn}^{65}$  (o  $\text{Cd}^{115\text{m}}$ ) en Zr- $\alpha$  en las condiciones de "fuente infinita".

Figura 12: Esquema del dispositivo de cuarzo empleado para realizar los recocidos de estabilización de Zr en la fase  $\beta$  y de difusión de  $\text{Zn}^{65}$  (o  $\text{Cd}^{115\text{m}}$ ) en Zr- $\beta$ .

Figura 13: Esquema del dispositivo de cuarzo empleado para realizar los recocidos de difusión de  $\text{Zn}^{65}$  (o  $\text{Cd}^{115\text{m}}$ ) en Zr- $\alpha$  en las condiciones de "deósito plano delgado".

Figura 14: Esquema del dispositivo para realizar los recocidos de estabilización de Zr en fase  $\beta$  y de difusión de trazadores no-volátiles ( $\text{Cr}^{51}$ ,  $\text{Mn}^{54}$  y  $\text{Ag}^{110}$ ) en Zr- $\beta$ .

- 14a: Detalle del dispositivo: tubo y varilla de cuarzo, con tubo flexible.
- 14b: 1) Detalle de la navicilla de Ta conteniendo la muestra de Zr y la varilla portadora del radiotrazador en contacto.  
2) Detalle de la copa de cuarzo sosteniendo la muestra de Zr donde se depositaba el radiotrazador en forma metálica.  
3) Varilla de cuarzo, portadora del radiotrazador.

14c: Conjunto del horno, dispositivo para recocidos de estabilización de Zr en fase  $\beta$  y de difusión de trazadores no-volátiles ( $\text{Cr}^{51}$ ,  $\text{Mn}^{54}$  y  $\text{Ag}^{110}$ ) en Zr- $\beta$  y termocupla de medición.

Figura 15: Esquema del refrigerante empleado para realizar los recocidos de estabilización de Zr en la fase  $\beta$  y de difusión de  $\text{Zn}^{65}$  (o  $\text{Cd}^{115\text{m}}$ ) en Zr- $\beta$ . (Las flechas indican el sentido de circulación del agua).

Figura 16: Esquema del conjunto del horno, dispositivo sellado de cuarzo, y refrigerante para realizar los recocidos de estabilización de Zr en la fase  $\beta$  y de difusión de  $\text{Zn}^{65}$  (o  $\text{Cd}^{115\text{m}}$ ) en Zr- $\beta$ .

16a: Estabilización de Zr en la fase  $\beta$ .

16b: Difusión de  $\text{Zn}^{65}$  (o  $\text{Cd}^{115\text{m}}$ ) en Zr- $\beta$ .



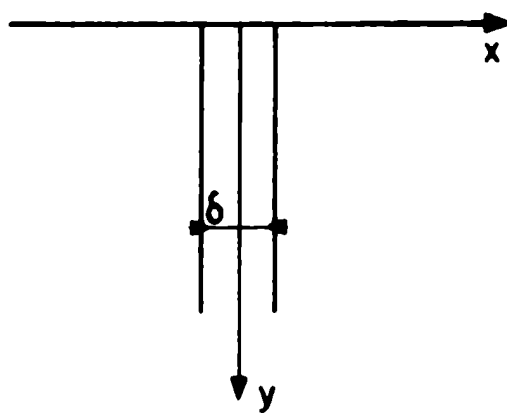
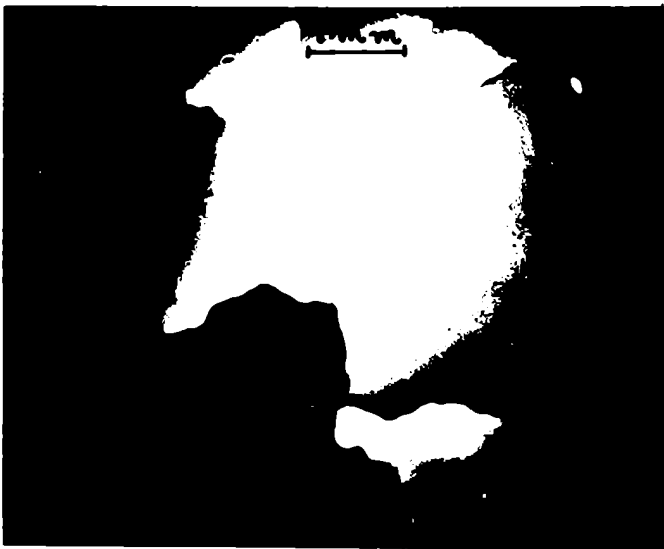


FIGURA 8

(a)



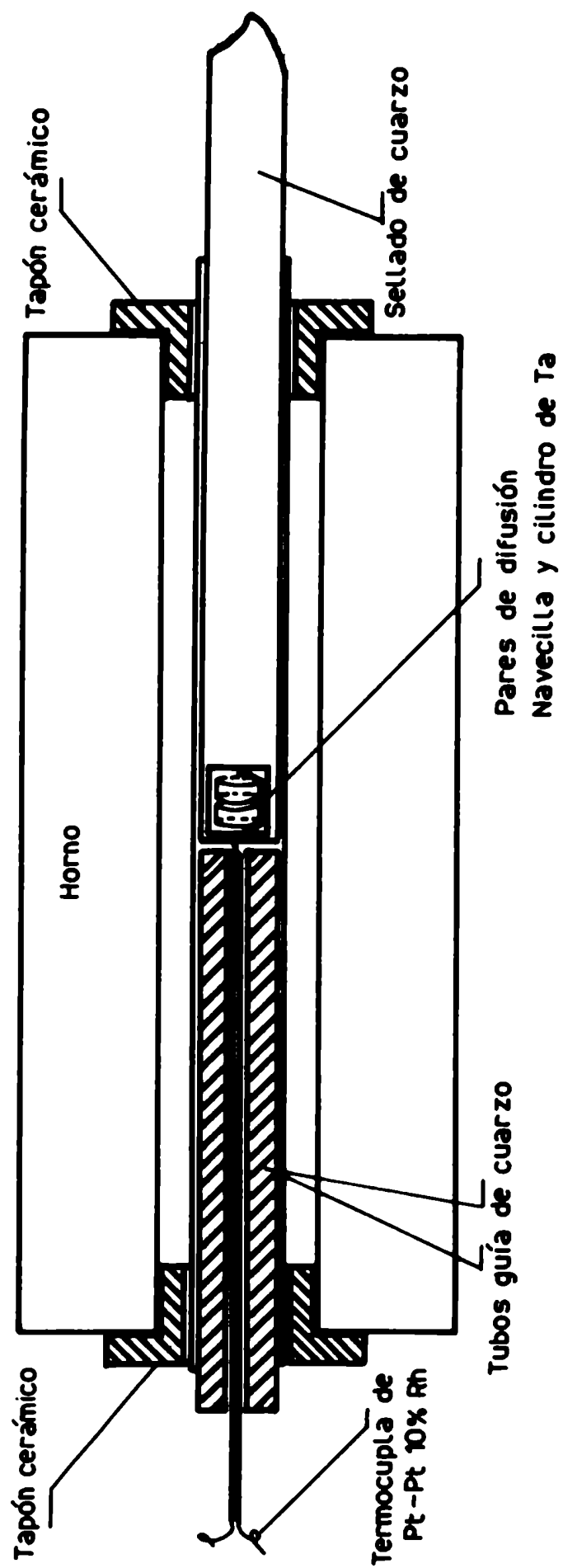
(b)



(c)



FIGURA 9



**FIGURA 10**

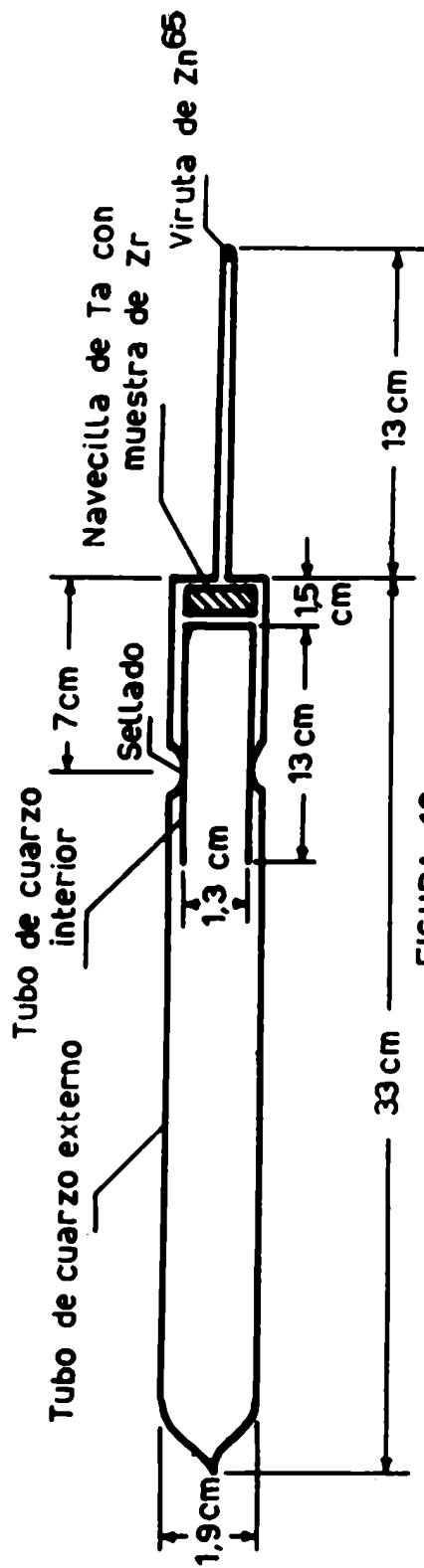


FIGURA 12

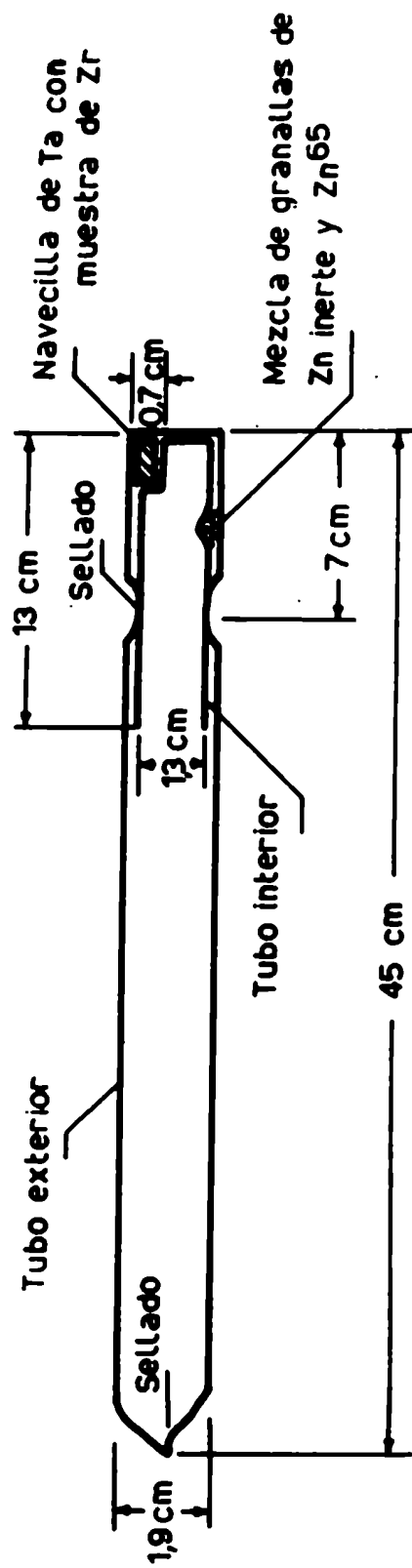
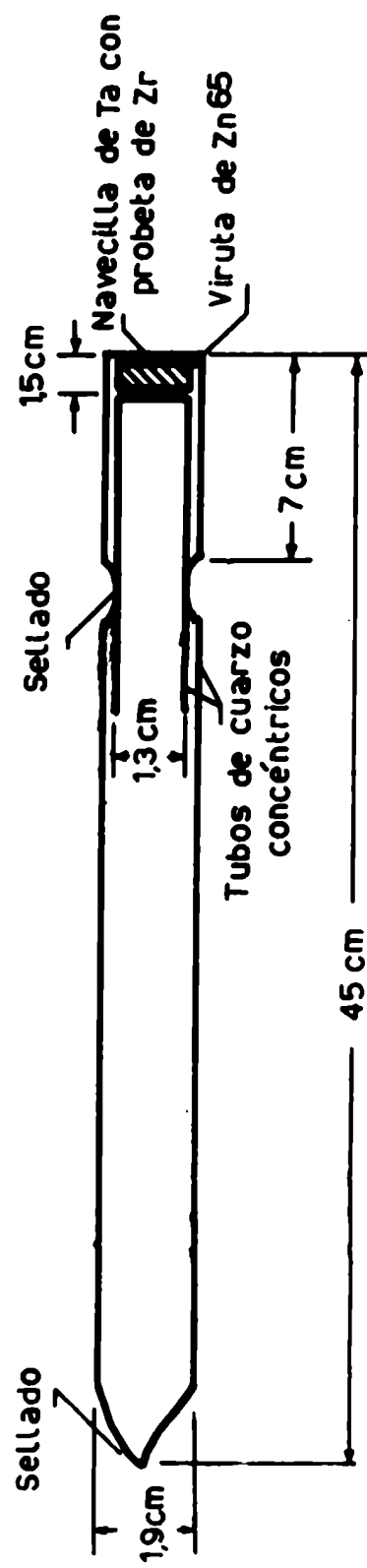
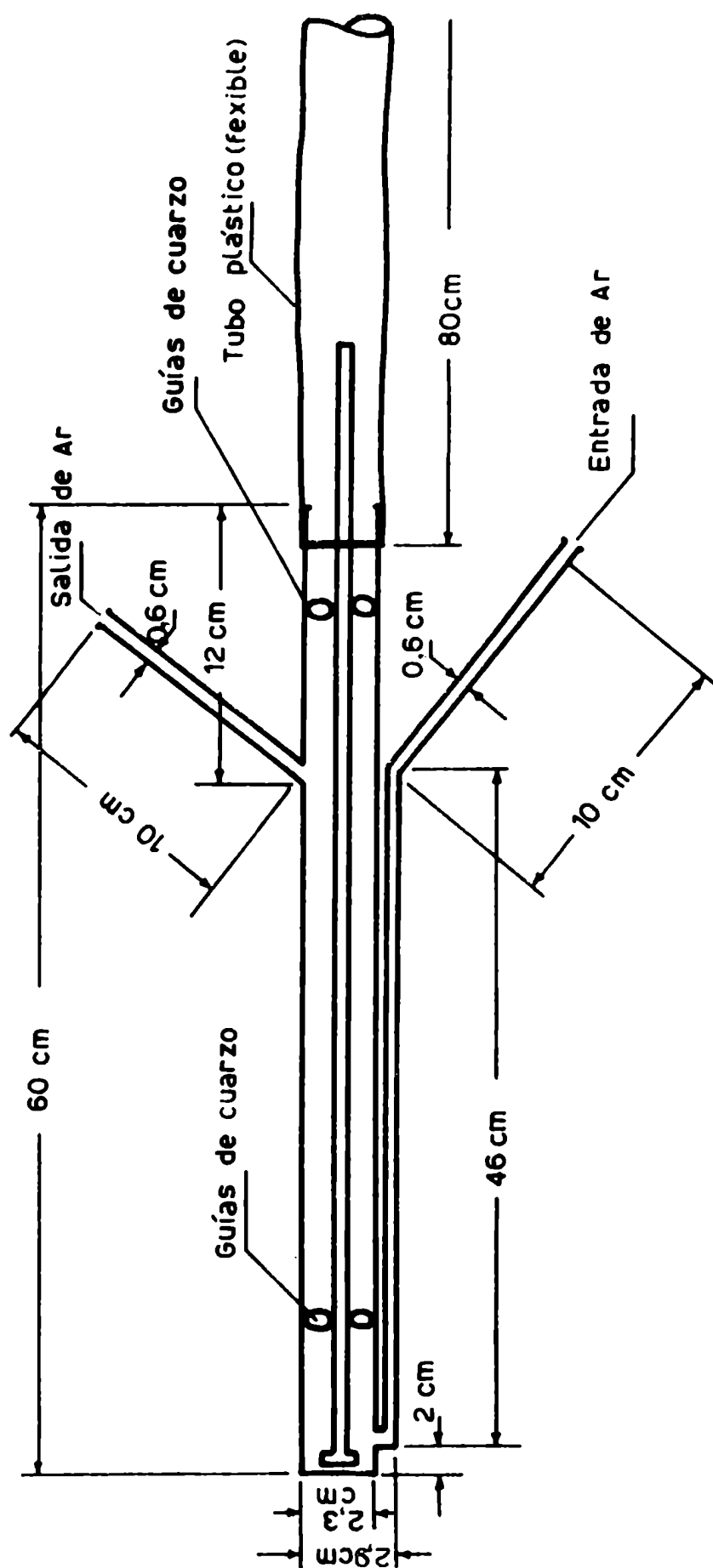


FIGURA 11



**FIGURA 13**



**FIGURA 14 a**

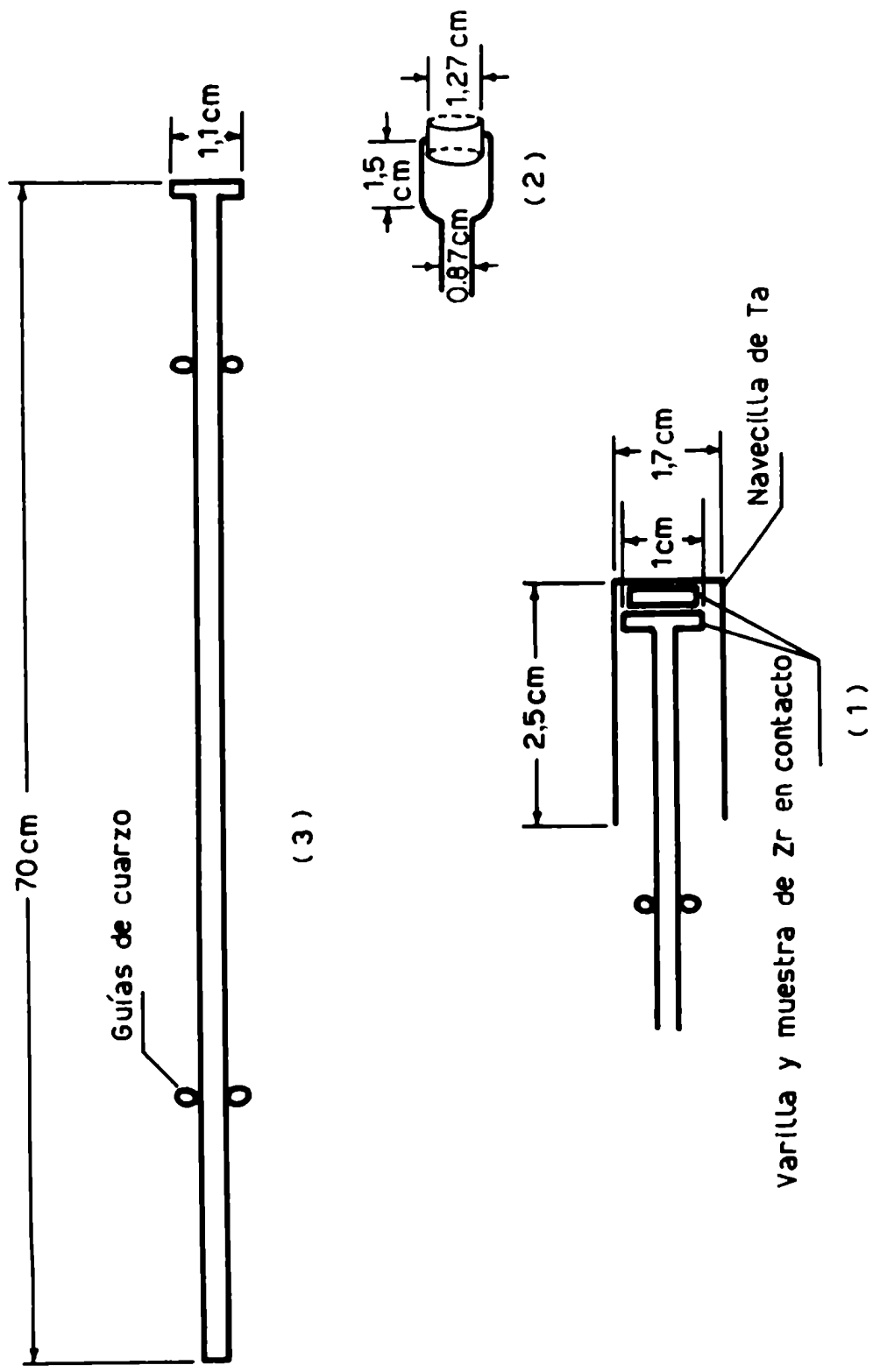


FIGURA 14 b

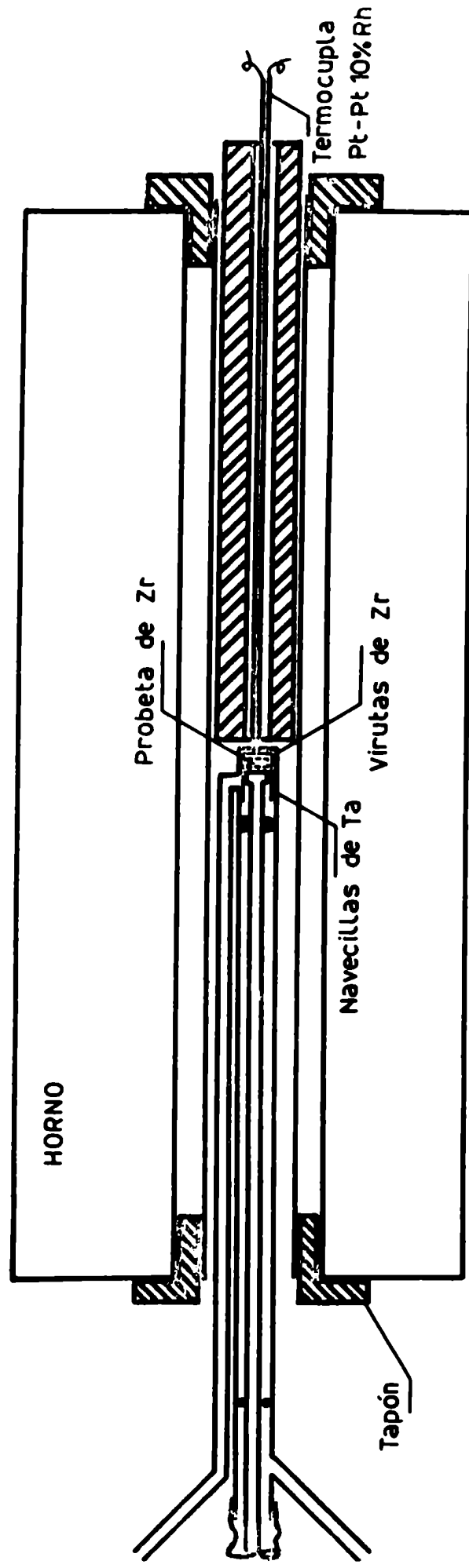


FIGURA 14c



FIGURA 15

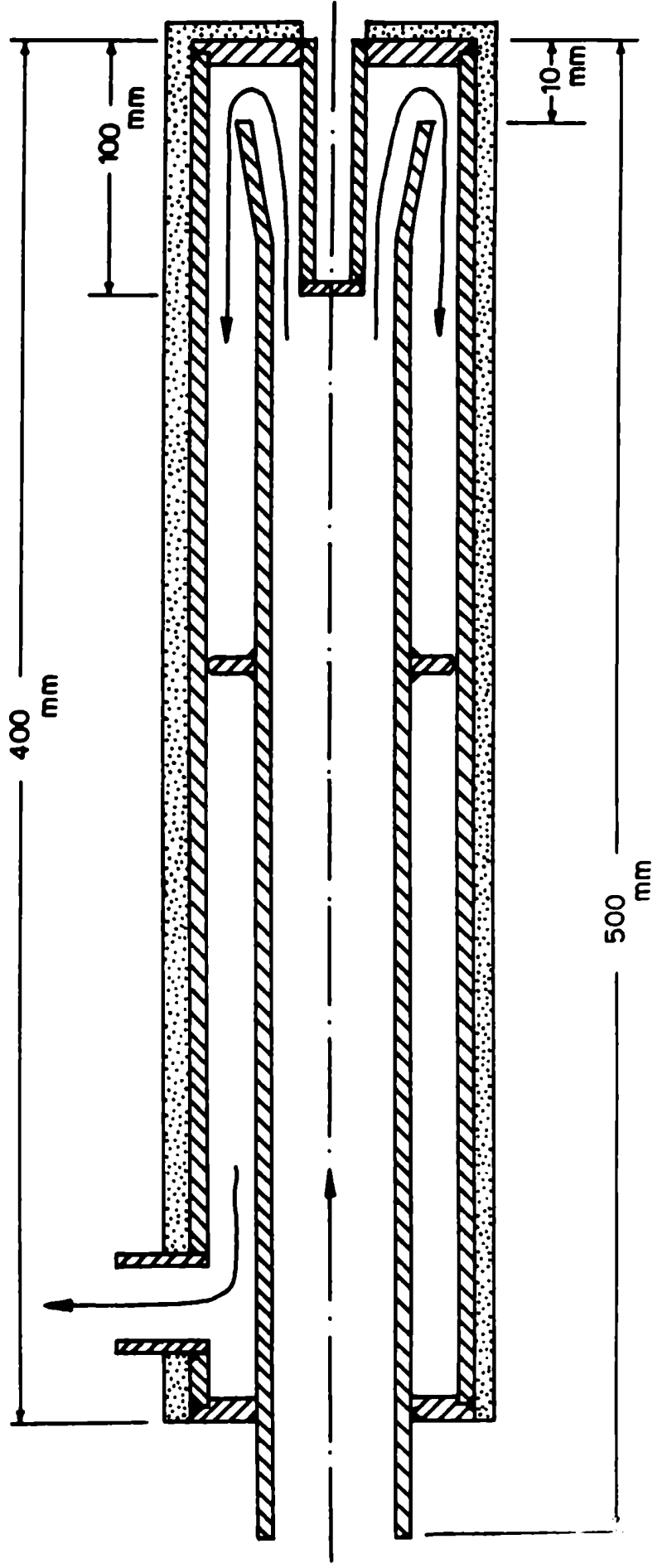


FIGURA 16(a)  
ESTABILIZACION

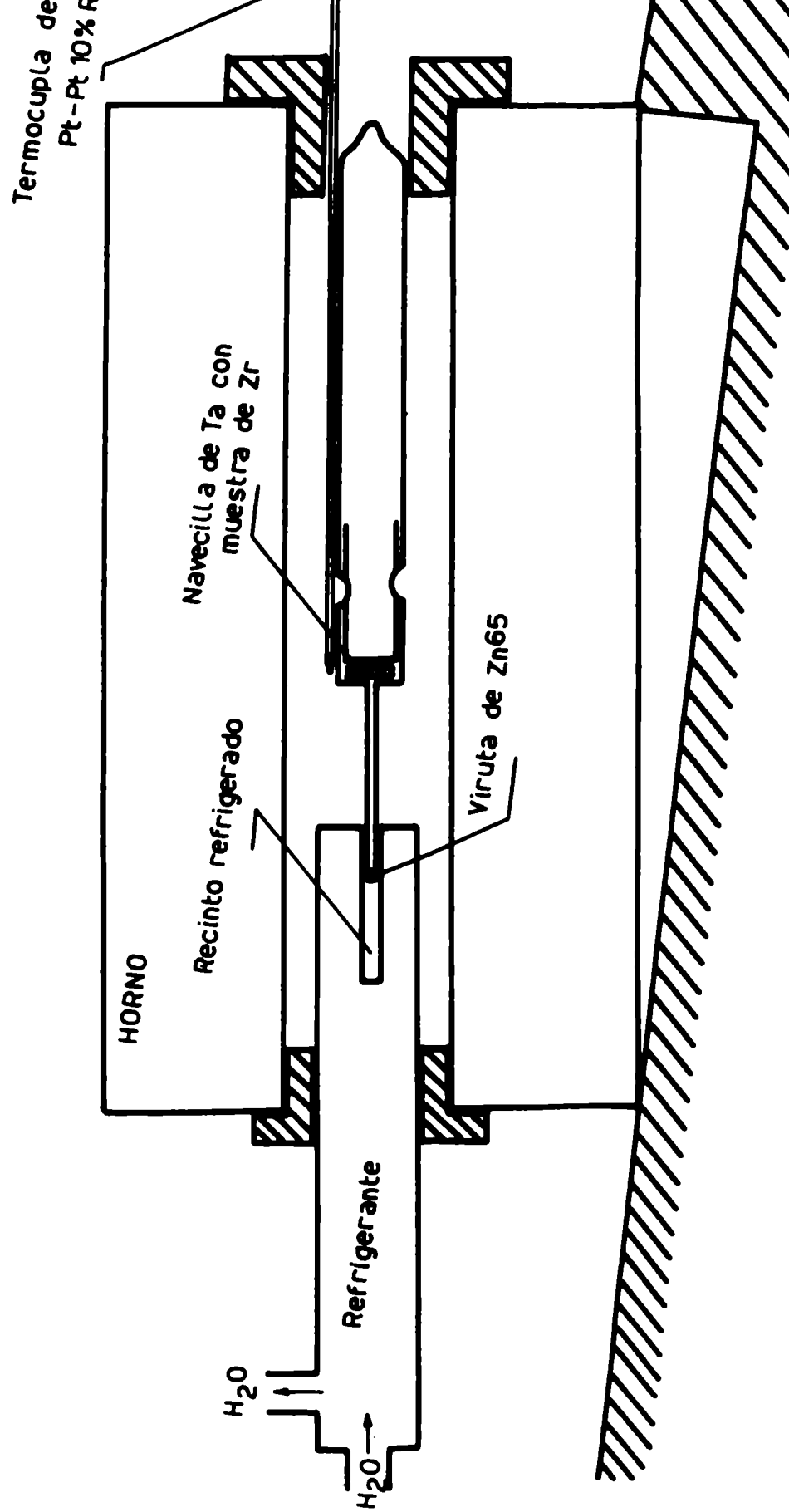
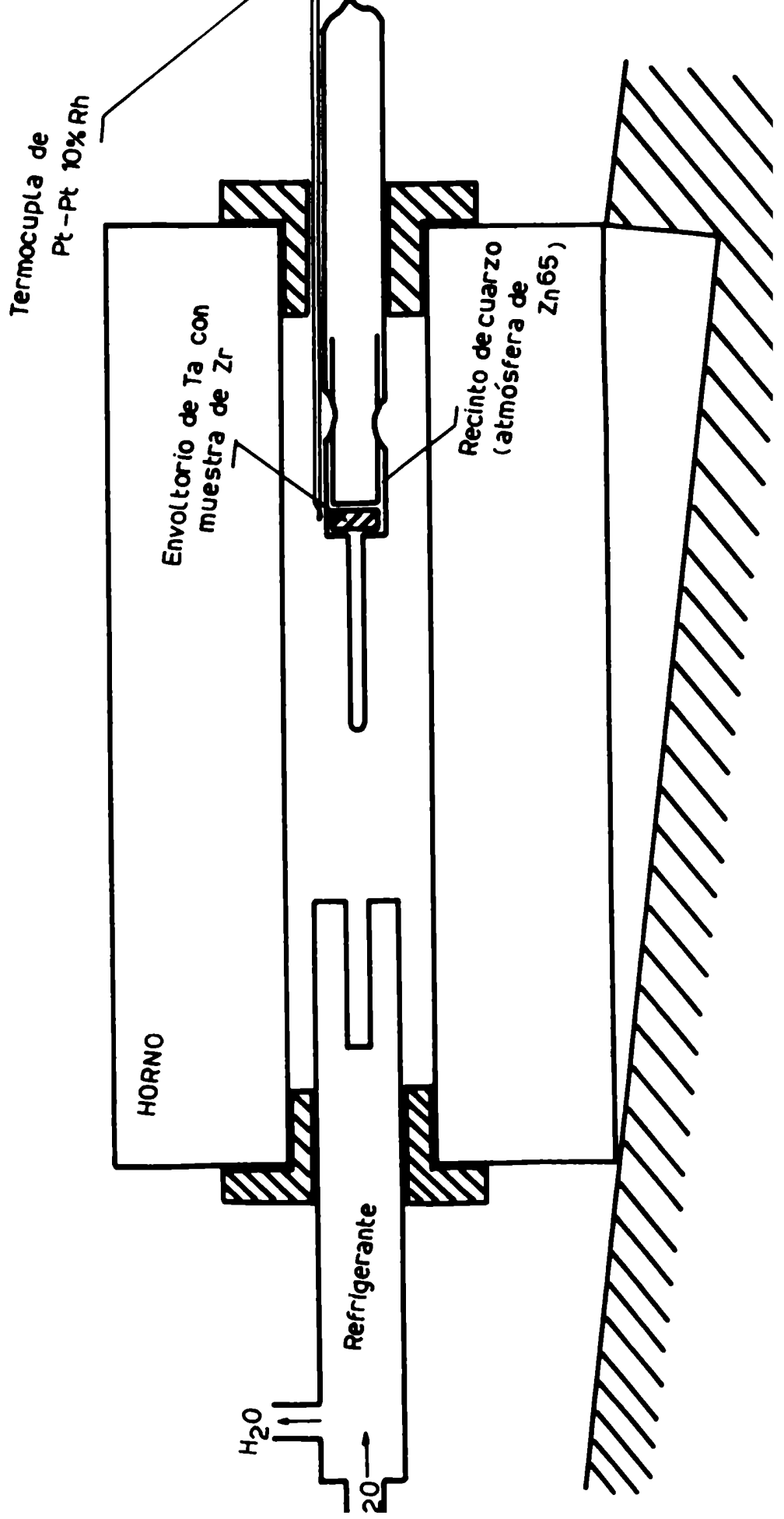


FIGURA 16 ( b )  
DIFUSION



FIGURAS correspondientes al CAPITULO IV, Sección IV.1

Figura 17: Difusión de  $\text{Cr}^{51}$  en Zr- $\alpha$ . Perfiles de penetración característicos.

a) 832°C 6 hs 19 min.

b) 805°C 24 hs.

c) 746°C 73 hs.

d) 623°C 122 hs 50 min.

Figura 18: Difusión de  $\text{Cr}^{51}$  en Zr- $\alpha$ ; 805°C, 124 hs. Autoradiografía obtenida a profundidad  $x=191\mu$ , durante el seccionamiento.

Figura 19: Difusión de  $\text{Cr}^{51}$  y  $\text{Mn}^{54}$  en Zr. Dependencia con la temperatura. (Log D vs  $1/T$ ).

Autodifusión en Zr- $\alpha$ : \_\_\_\_\_ Dymant et al, 1968

- - - Lyashenko et al, 1959

-.-. Flubacher, 1963

Autodifusión en Zr- $\beta$ : \_\_\_\_\_ Federer y Lundy, 1963

o Difusión de  $\text{Cr}^{51}$  en Zr (Zr 99,92%)

⊙ Difusión de  $\text{Cr}^{51}$  en Zr (Zr 99,999%)

● Difusión de  $\text{Mn}^{54}$  en Zr (Zr 99,92%)

⊕ Difusión de  $\text{Mn}^{54}$  en Zr (Zr 99,999%)

Figura 20: Difusión de  $\text{Mn}^{54}$  en Zr- $\alpha$ . Perfiles de penetración característicos.

a) : 678,5°C 72 hs.

b) : 837,5°C 10 hs.

Figura 21: Difusión de  $\text{Mn}^{54}$  en Zr- $\alpha$ . 749,5°C; 56 hs.

a) Autoradiografía del depósito electrolítico.

b) Autoradiografía obtenida a profundidad  $x = 239\mu$ , durante el seccionamiento.

Figura 22: Difusión de  $\text{Cr}^{51}$  y  $\text{Mn}^{54}$  en Zr- $\beta$ . Perfiles de penetración característicos.

Difusión de  $\text{Cr}^{51}$  en Zr- $\beta$ .

a) : 936°C 2 hs.

b) : 1136,5°C 1 h. 40 min.

Difusión de  $\text{Mn}^{54}$  en Zr- $\beta$

c) : 1030°C 1 h. 30 min.

d) : 1146,5°C 40 min.

Figura 23: Sistemas Cr/Zr y Mn/Zr. Condición de tamaño: regla de Hägg y zona de finida por las nuevas soluciones intersticiales (regla de Hägg modificada).

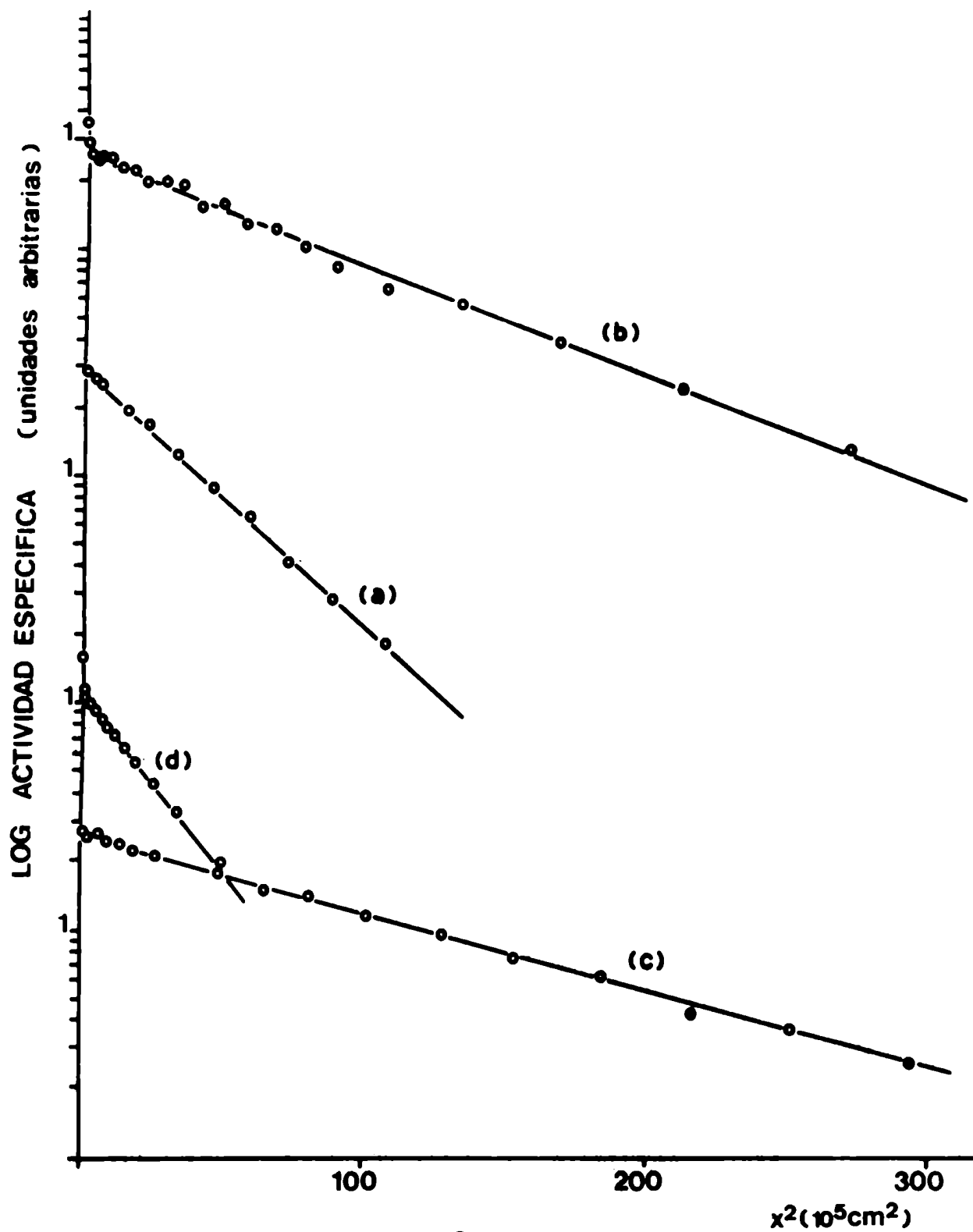


FIGURA 17

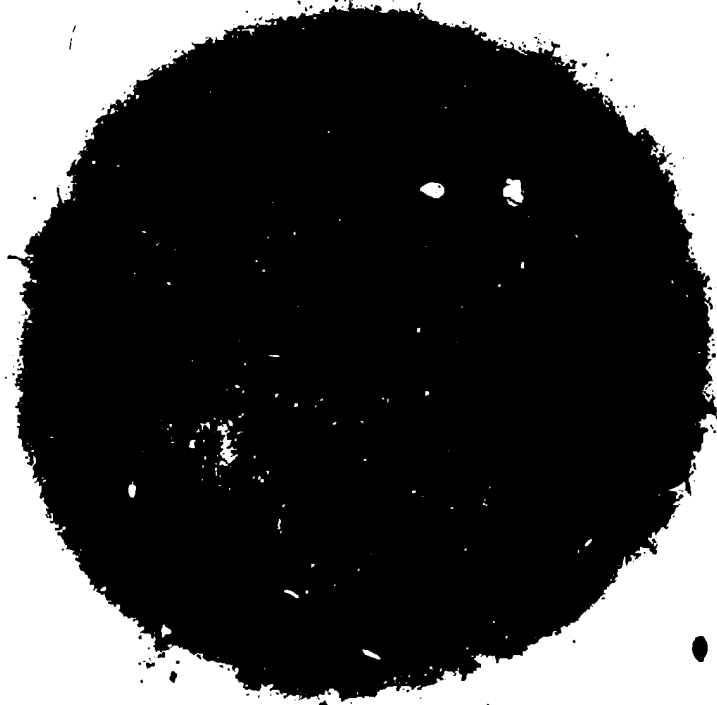


FIGURA 18

---

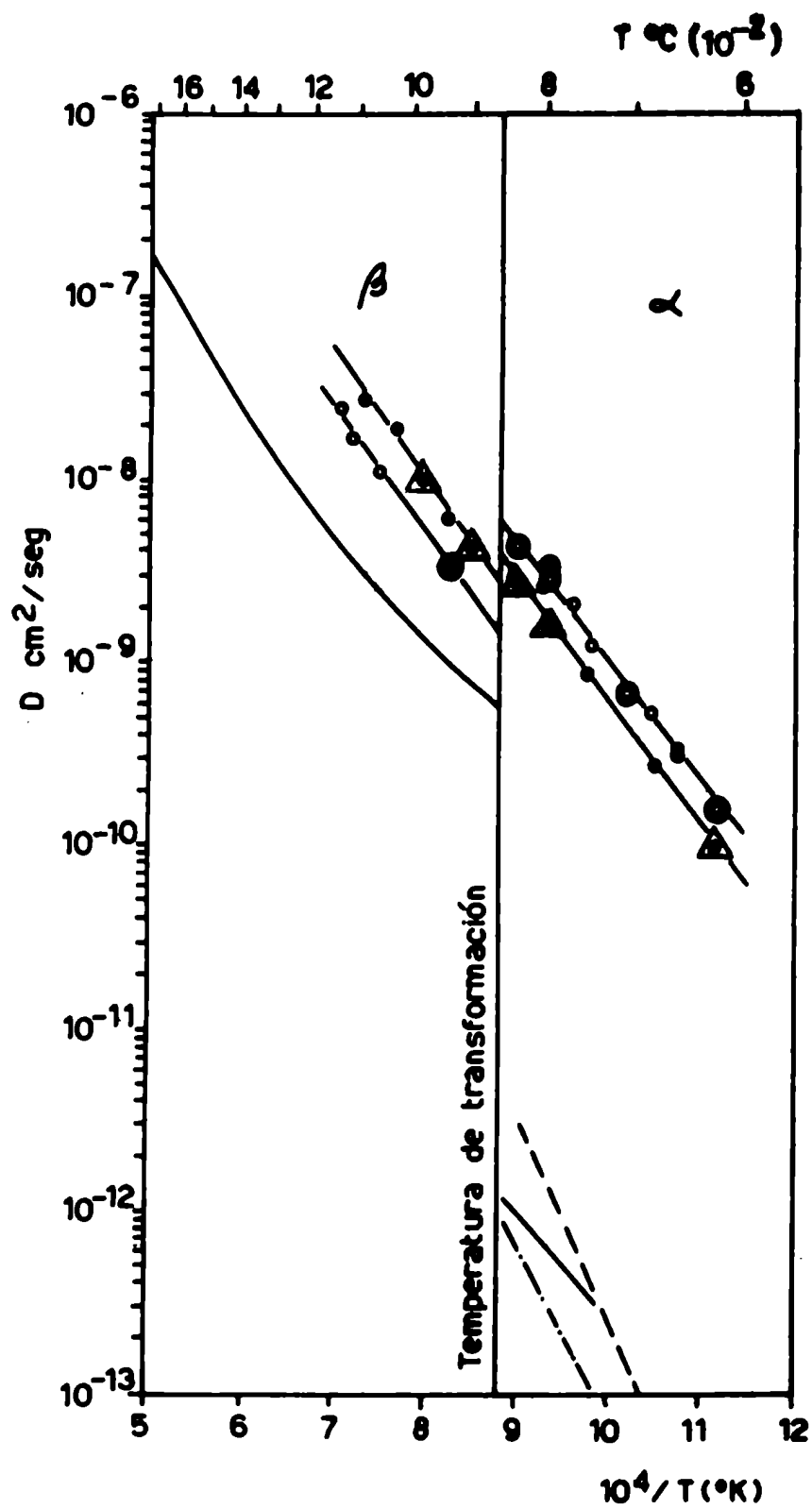


FIGURA 19



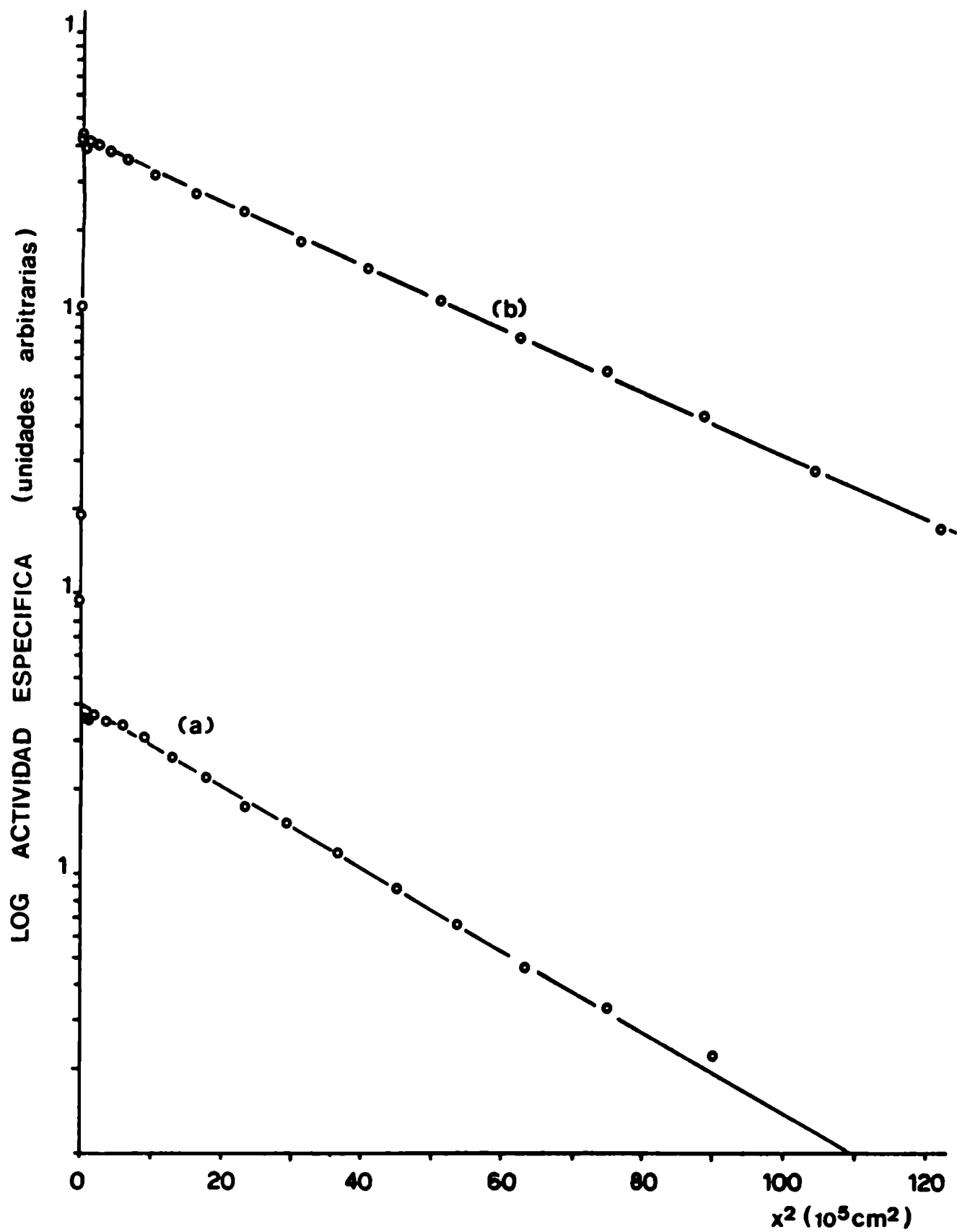
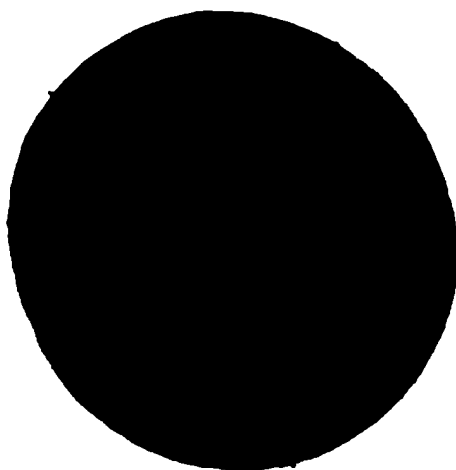


FIGURA 20



(a)



(b)

FIGURA 21

---

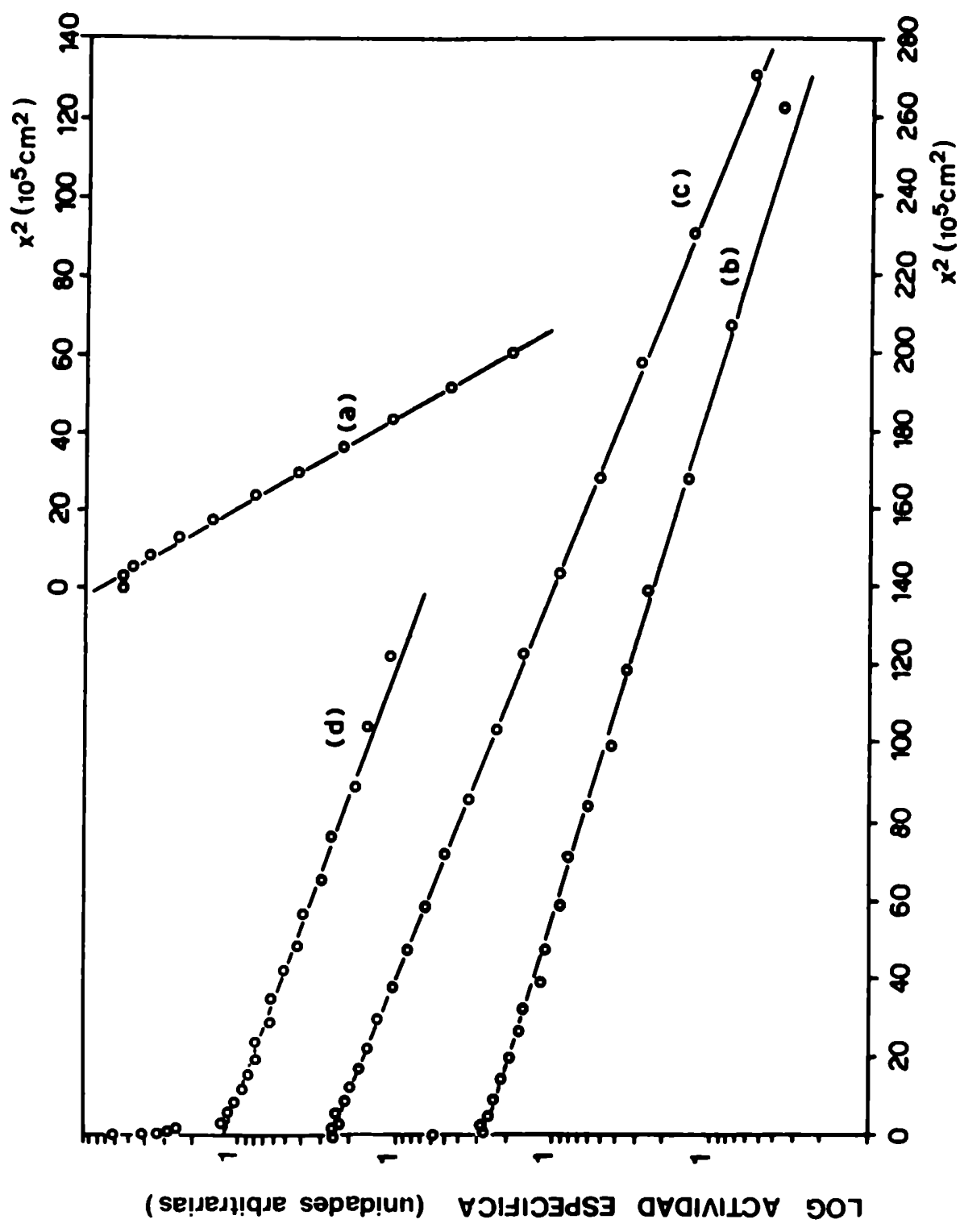
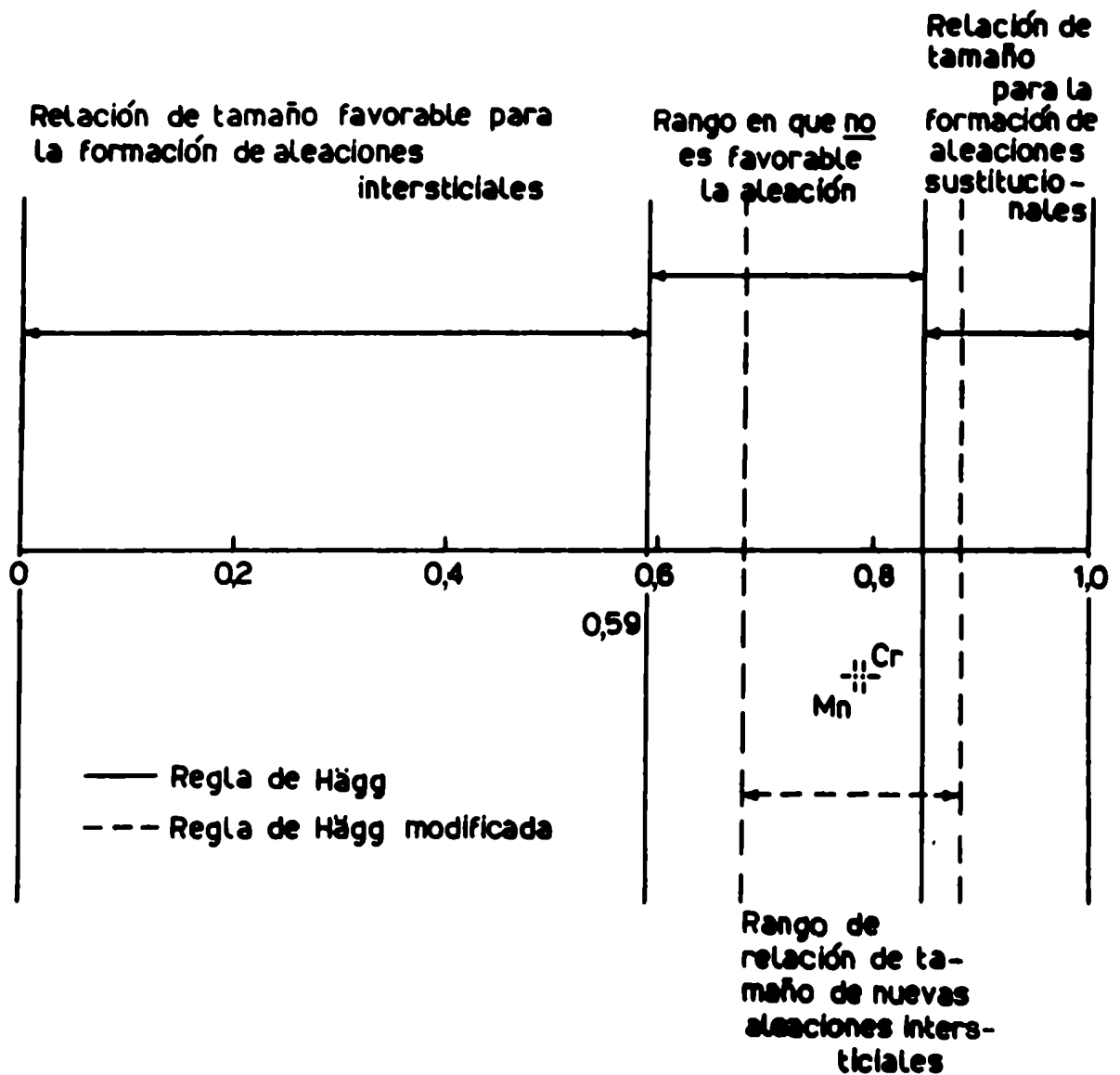


FIGURA 22



$$\text{Relación de tamaño} = \frac{\text{Diámetro atómico del soluto}}{\text{Diámetro atómico del solvente}}$$

FIGURA 23

FIGURAS correspondientes al CAPITULO IV, Sección IV.2

Figura 24: Difusión de  $\text{Ag}^{110}$  en Zr- $\alpha$ .

Fotomicrografías y autoradiografías obtenidas del frente de difusión al concluir el seccionamiento.

a) Fotomicrografías (iluminando con luz polarizada).

b) Autoradiografías.

Ag $\alpha$ -1 (a profundidad  $x = 84,6\mu$ ),

Ag $\alpha$ -2 (a profundidad  $x = 115,6\mu$ ),

Ag $\alpha$ -3 (a profundidad  $x = 84,3\mu$ ) y

Ag $\alpha$ -5 (a profundidad  $x = 130,3\mu$ ).

Figura 25: Difusión de  $\text{Ag}^{110}$  en Zr- $\alpha$ . Ensayo Ag $\alpha$ -10.

Autoradiografías de la interfase inicial y del frente de difusión, obtenidas durante el seccionamiento, a las profundidades de penetración indicadas en la figura.

Figura 26: Difusión de  $\text{Ag}^{110}$  en Zr- $\alpha$ . Perfiles de penetración característicos de las experiencias Ag $\alpha$ -1, Ag $\alpha$ -2, Ag $\alpha$ -3 y Ag $\alpha$ -9.

Ensayo Ag $\alpha$ -2: 847°C; 10 días 20 hs.

a) Representación de volumen ( $\log c$  vs  $x^2$ ).

b) Representación de borde de grano ( $\log c$  vs  $x$ ), (Fisher).

c) Representación de borde de grano ( $\log c$  vs  $x^{6/5}$ ), (Suzuoka).

Figura 27: Difusión de  $\text{Ag}^{110}$  en Zr- $\alpha$ . Perfiles de penetración.

Ensayo Ag $\alpha$ -10: 829,5°C; 12 días 21 hs.

a) Representación de volumen ( $\log c$  vs  $x^2$ ). Zona entre la interfase inicial y 98,8 $\mu$ .

b) Representación de volumen ( $\log c$  vs  $x^2$ ). Perfil completo.

c) Representación de borde de grano ( $\log c$  vs  $x^{6/5}$ ), (Suzuoka).

d) Representación de borde de grano ( $\log c$  vs  $x$ ), (Fisher).

Figura 28: Difusión de  $\text{Ag}^{110}$  en Zr- $\alpha$ . Perfiles de penetración.

Ensayo Ag $\alpha$ -5: 804,5°C; 15 días.

a) Representación de volumen ( $\log c$  vs  $x^2$ ).

b) Representación de borde de grano ( $\log c$  vs  $x^{6/5}$ ) (Suzuoka).

c) Representación de borde de grano ( $\log c$  vs  $x$ ) (Fisher).

Figura 29: Difusión de  $\text{Ag}^{110}$  en Zr. Dependencia con la temperatura.  
(Log D vs  $1/T$ ).

Autodifusión en Zr- $\alpha$ : \_\_\_\_\_ Dymant et al, 1968

- - - Lyashenko et al, 1959

-.-.- Flubacher, 1963

Autodifusión en Zr- $\beta$ : \_\_\_\_\_ Federer y Lundy, 1963

o Difusión de  $\text{Ag}^{110}$  en Zr.

⊗ Difusión de  $\text{Cu}^{64}$  en Zr- $\alpha$ ; (monocristales orientados de Zr- $\alpha$ )  
Hood, 1971.

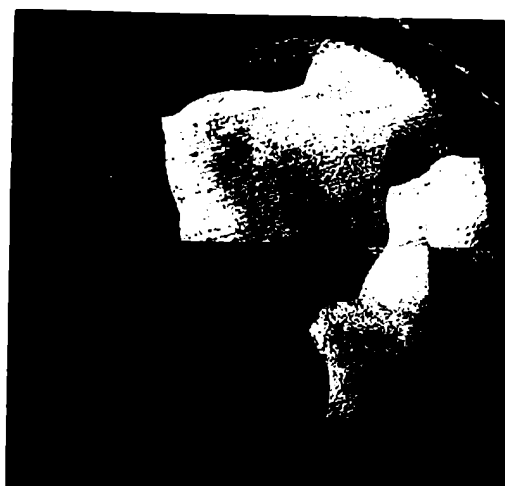
Figura 30: Difusión de  $\text{Ag}^{110}$  en Zr- $\beta$ . Perfiles de penetración característicos.

a) : 951°C ; 4 hs.

b) : 996,5°C; 2 hs. 30 min.

c) : 1099,5°C; 3 hs.

Figura 31: Sistemas Ag/Zr, Cu/Zr y Au/Zr. Condición de tamaño: regla de Hägg y zona definida por las nuevas aleaciones intersticiales (regla de Hägg modificada).



Ag $\alpha$ -1



b



Ag $\alpha$  - 2

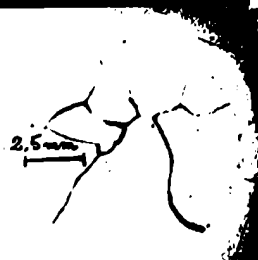


b



a

$\alpha$ -3

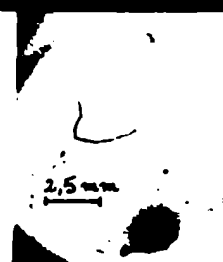


2,5 mm



a

Ag $\alpha$ -4



2,5 mm

FIGURA 24

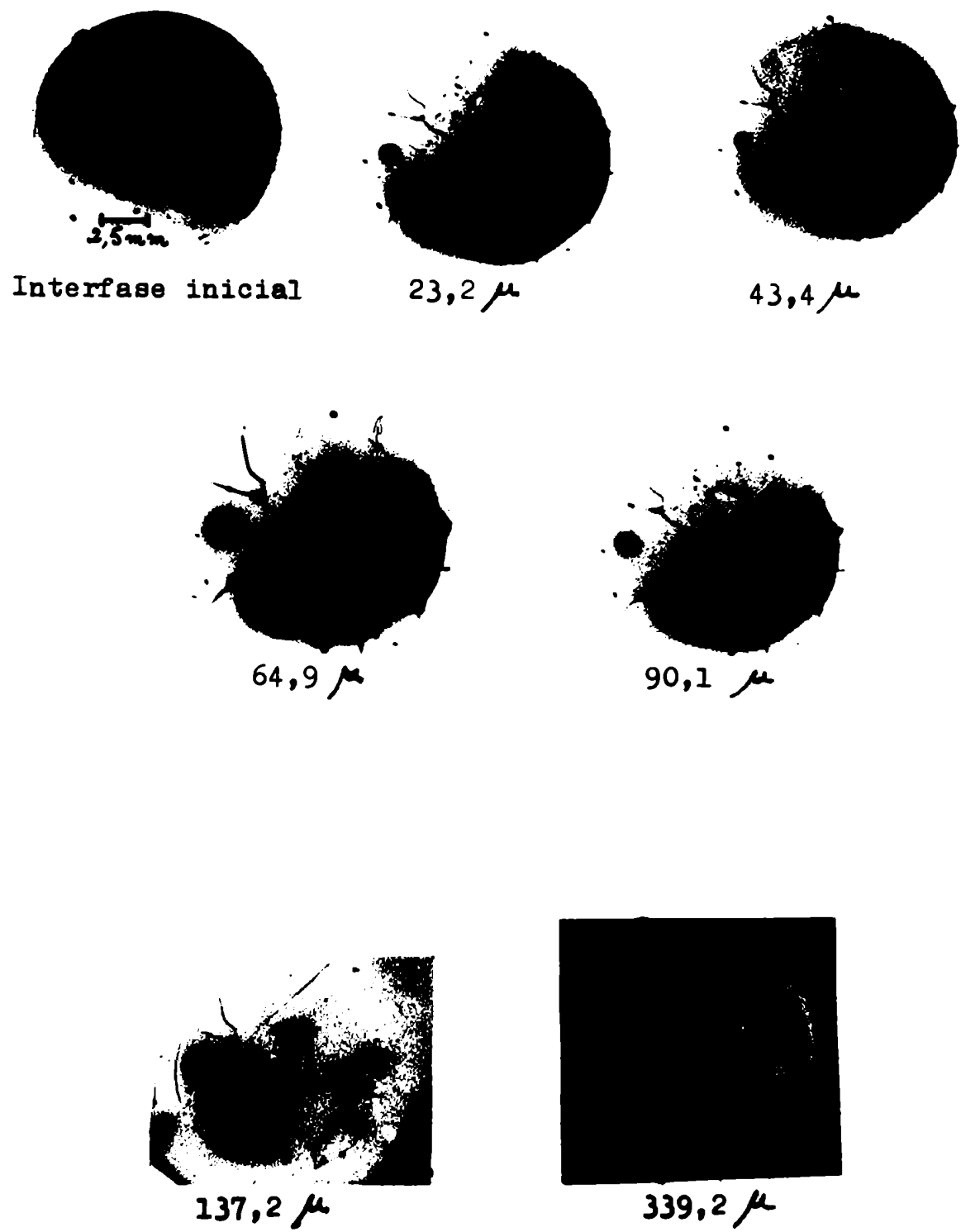


FIGURE 25



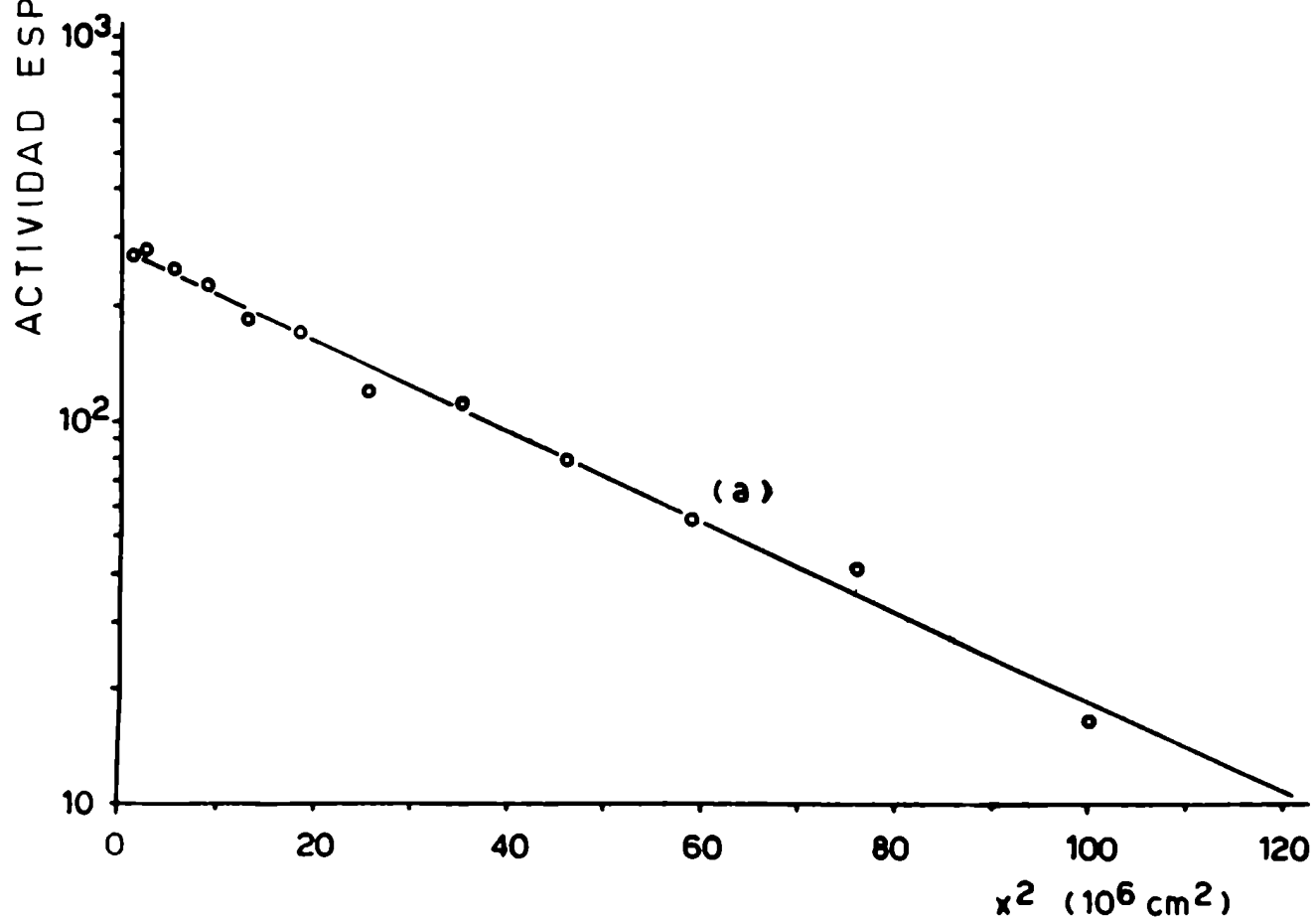
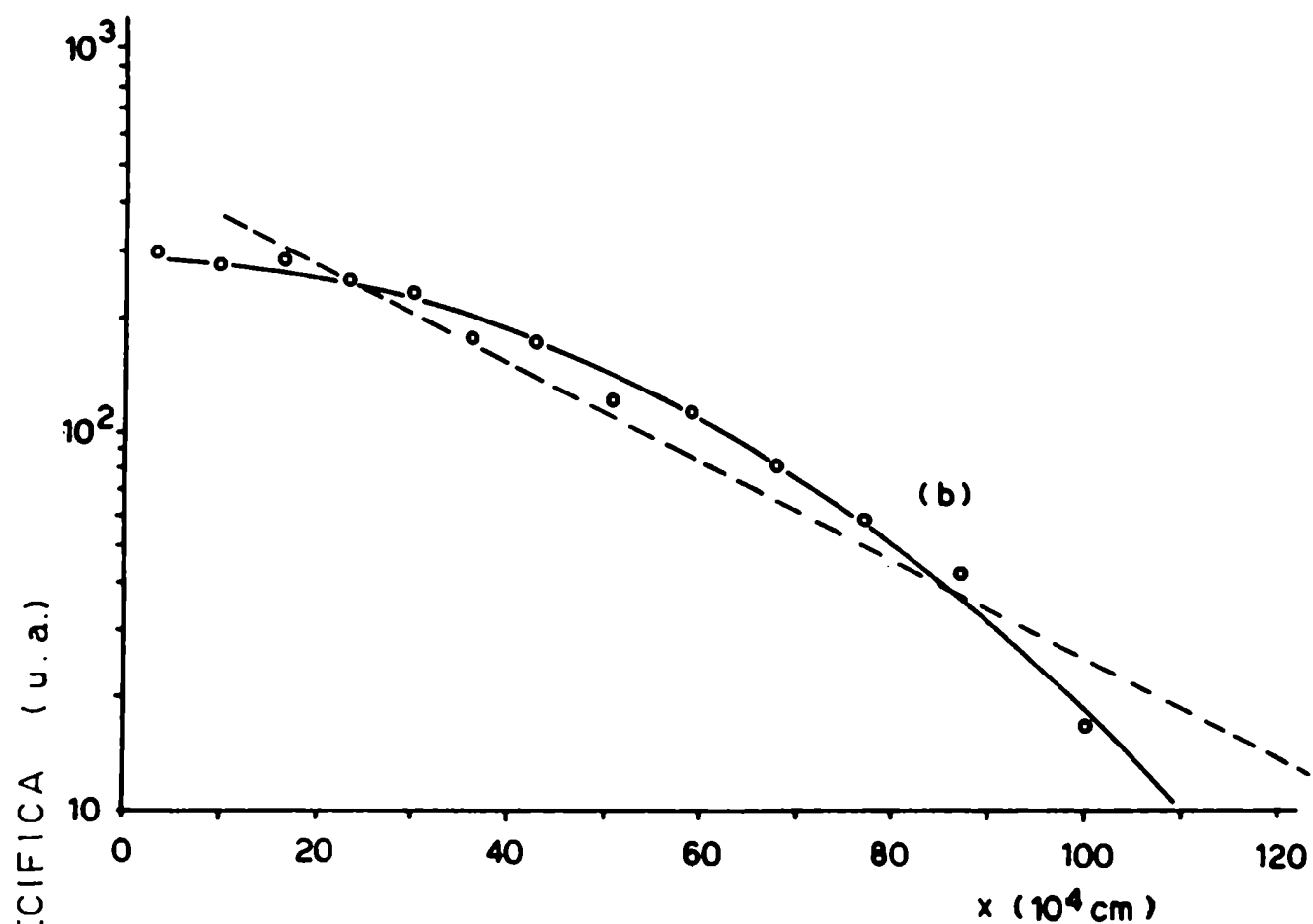


FIGURA 26

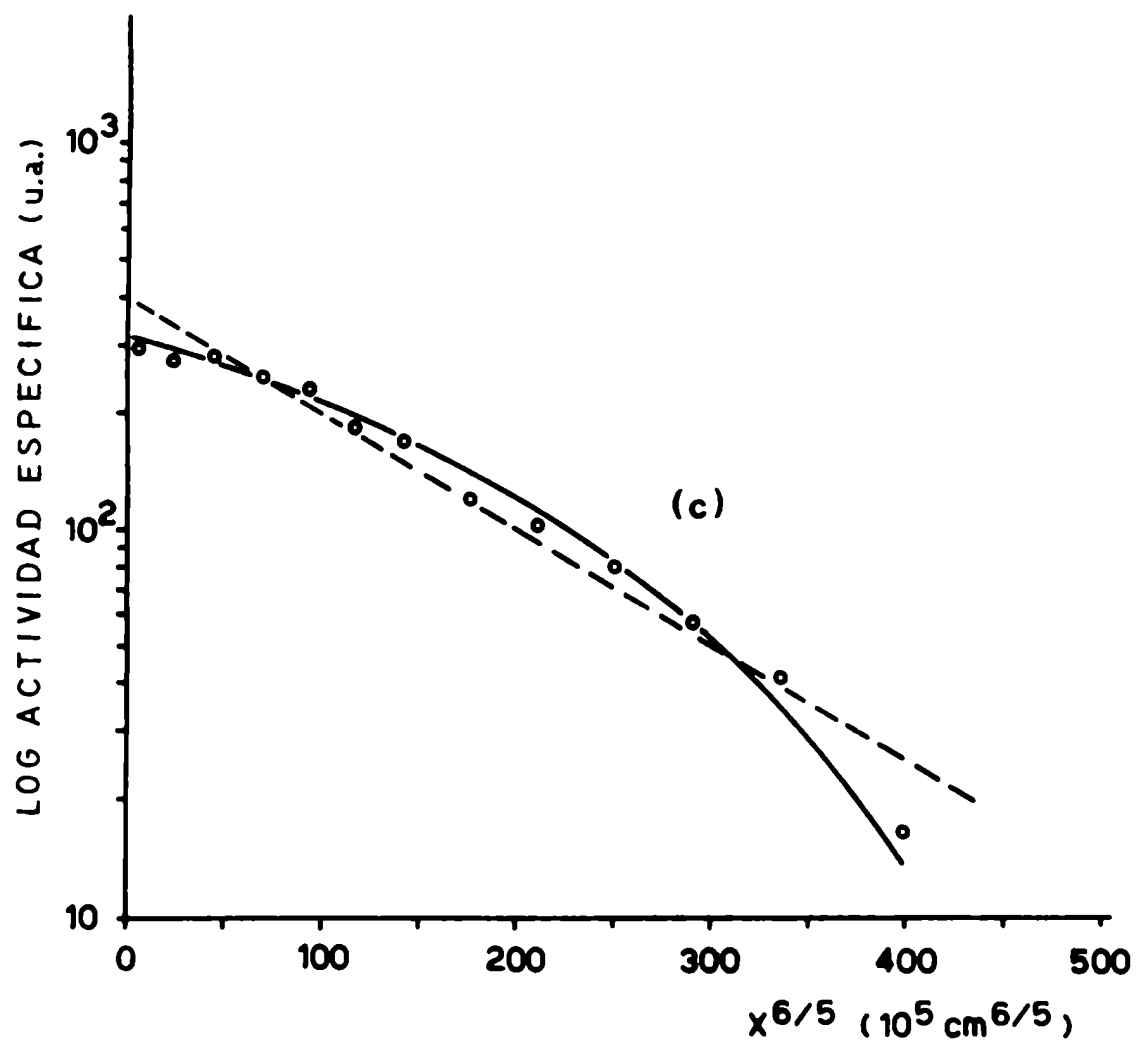


FIGURA 26

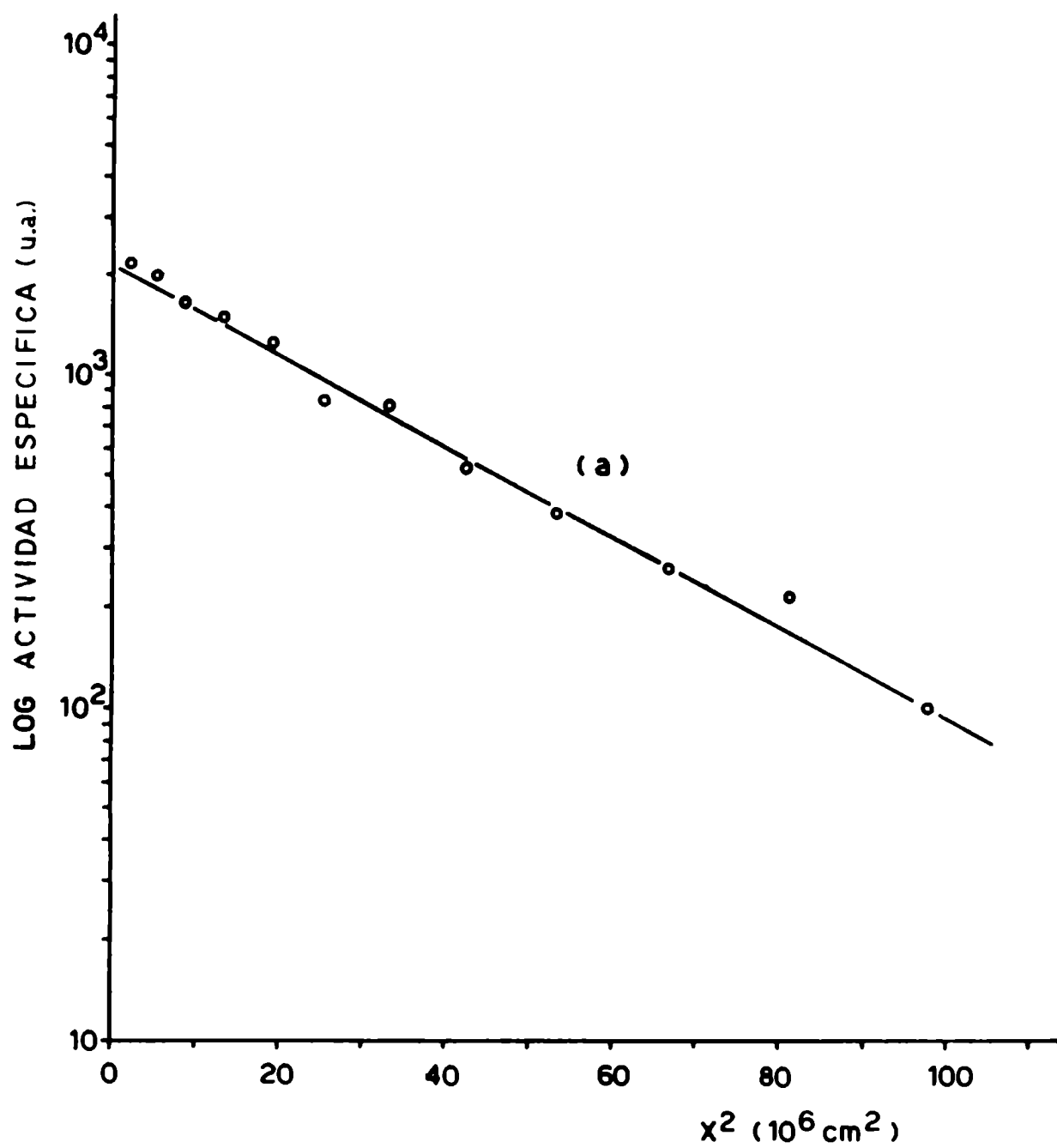


FIGURA 27

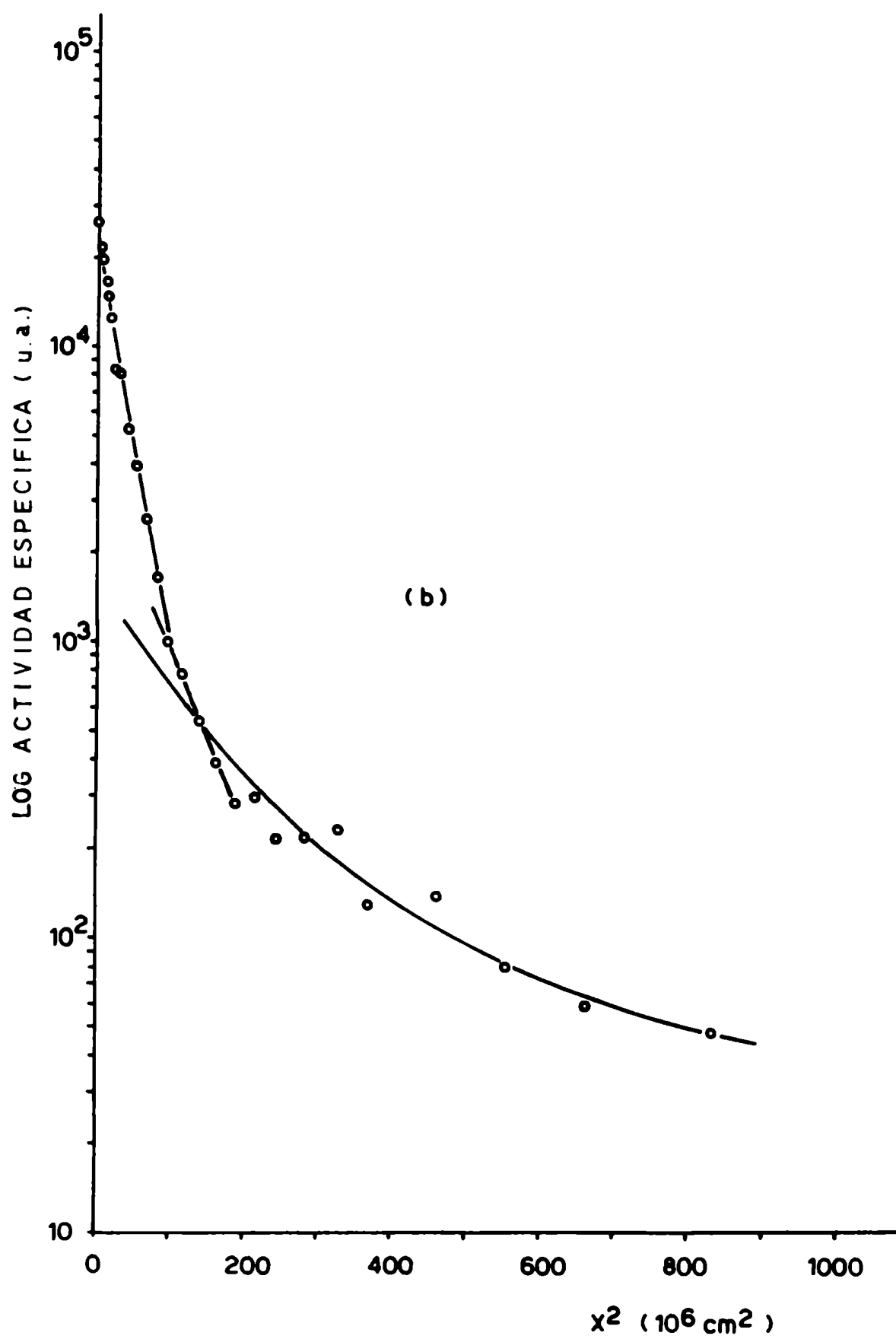


FIGURA 27

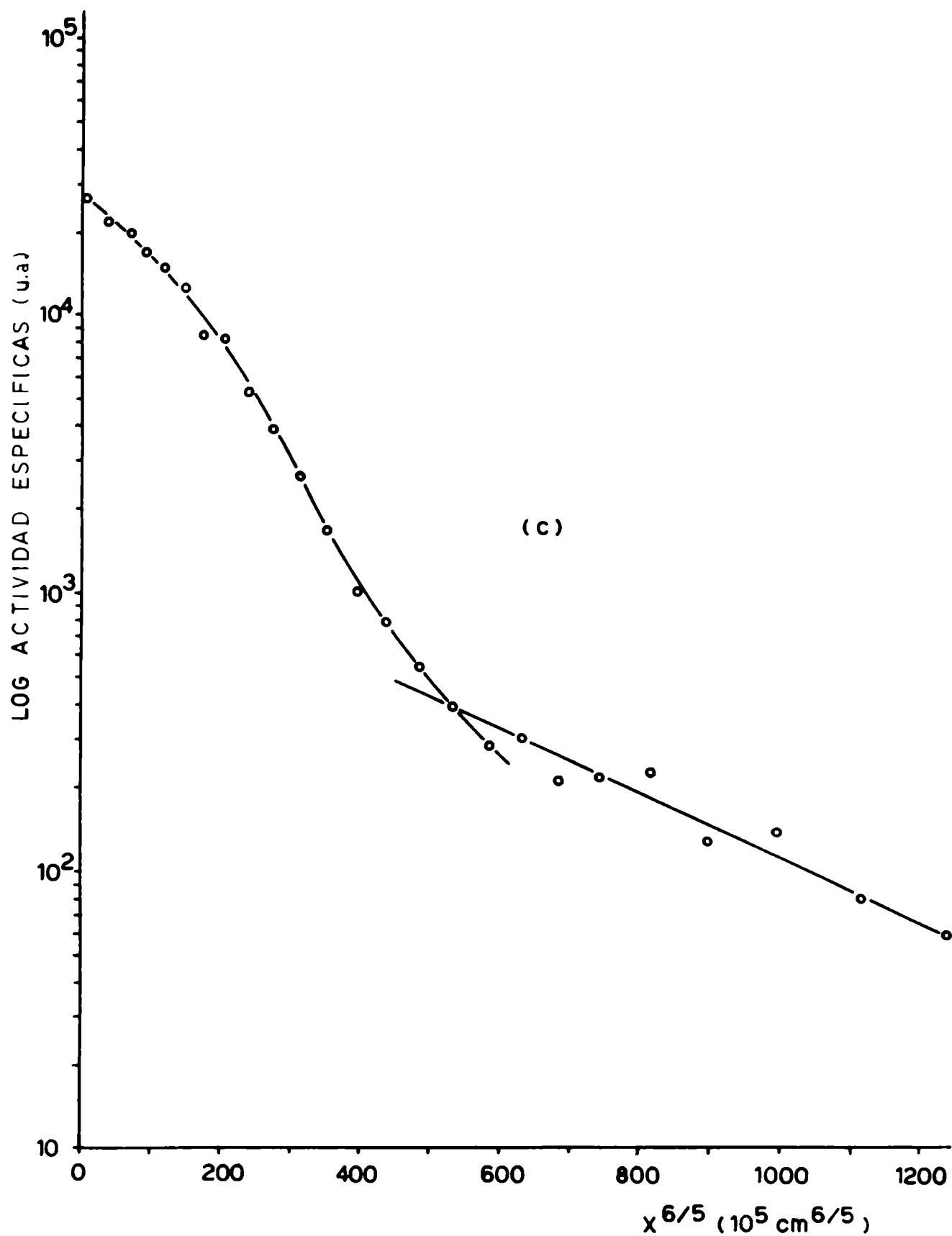


FIGURA 27

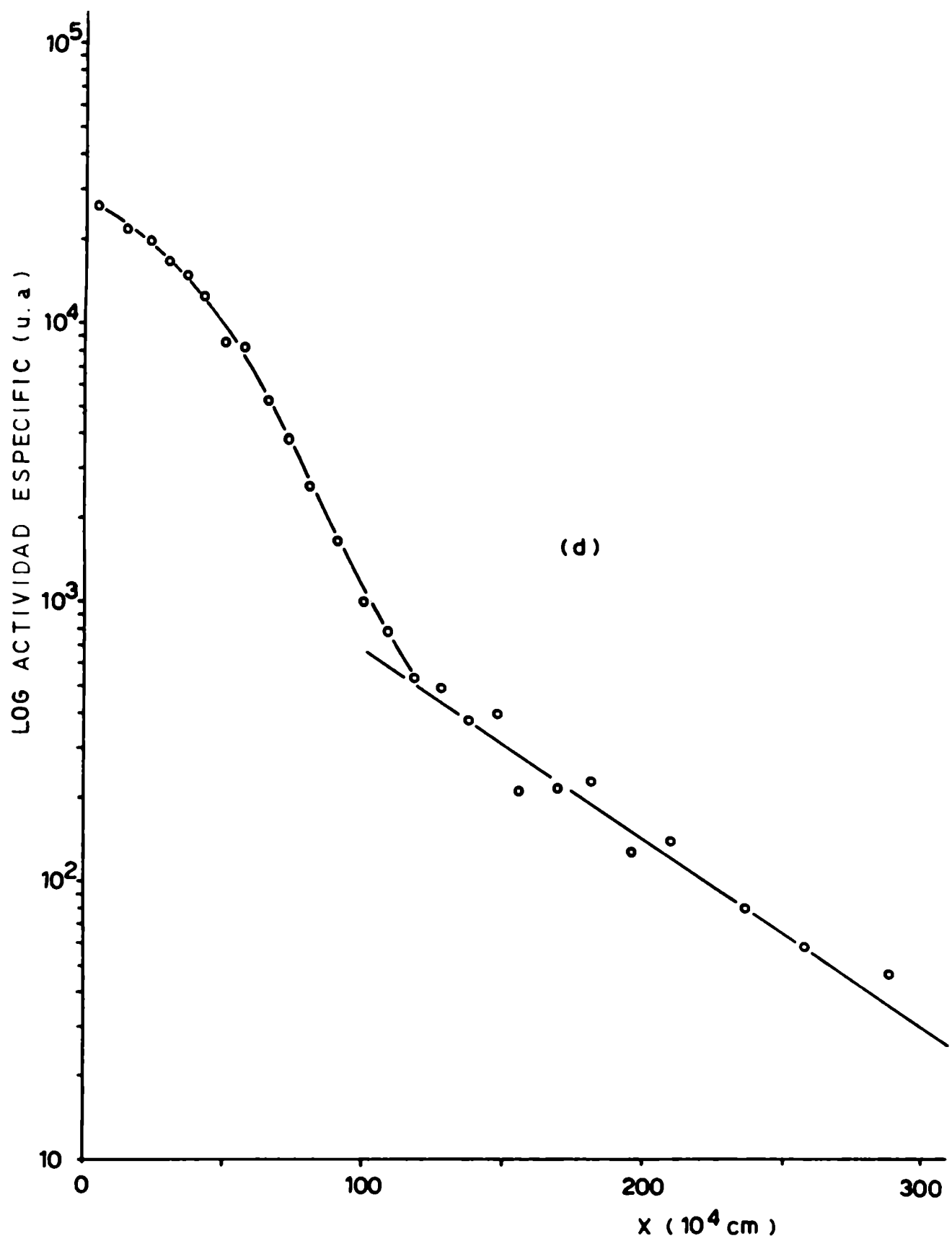


FIGURA 27

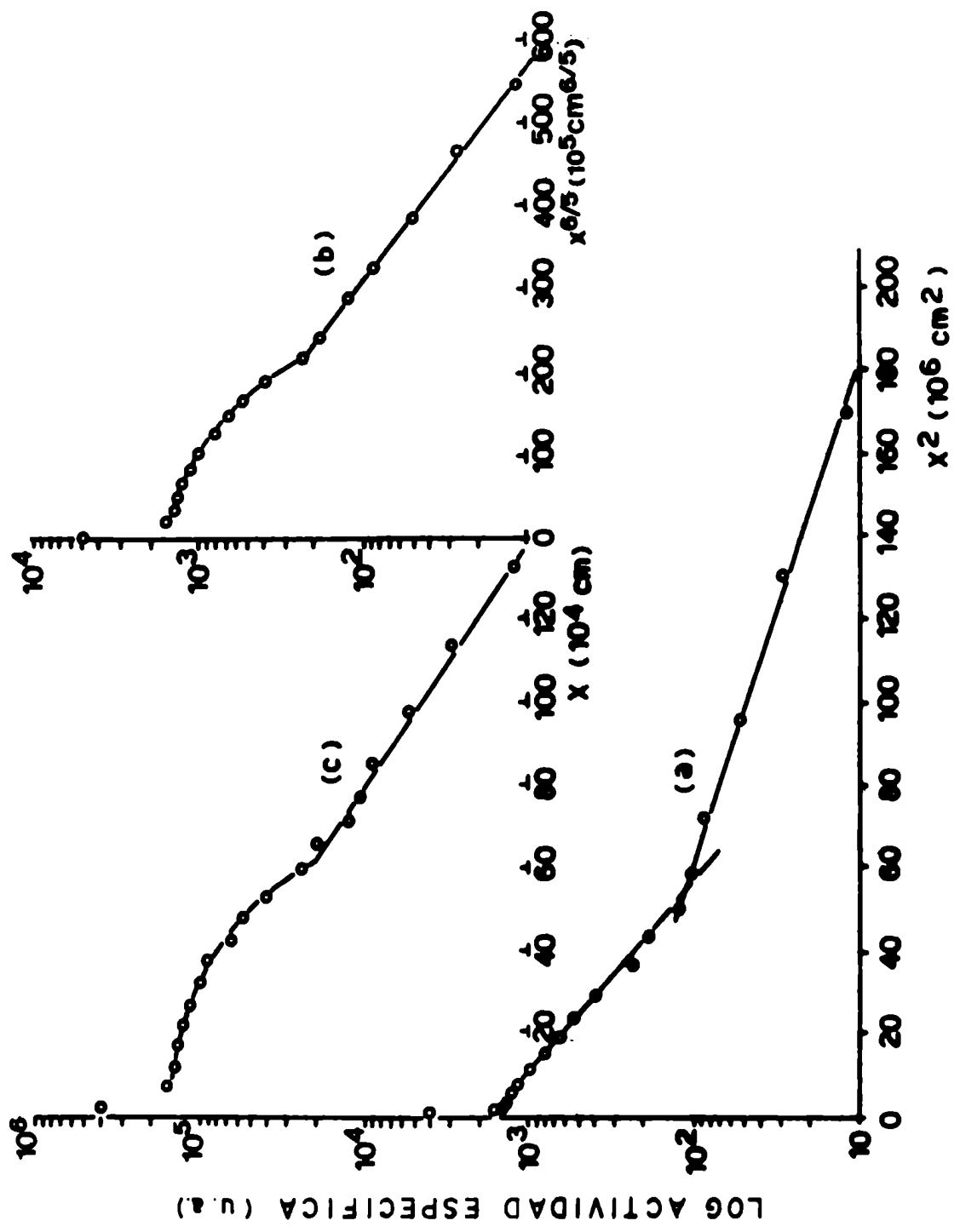


FIGURA 28

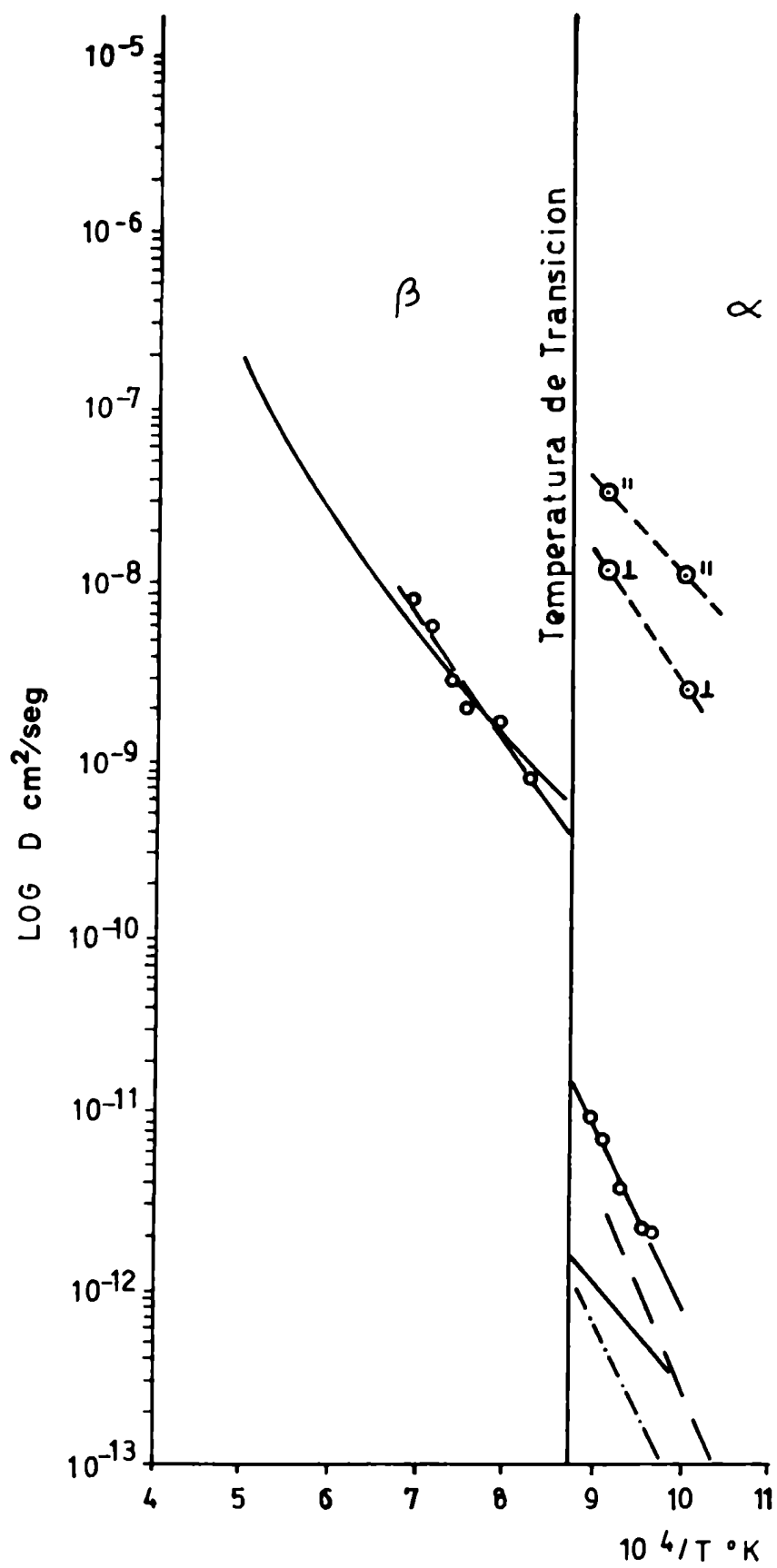


FIGURA 29



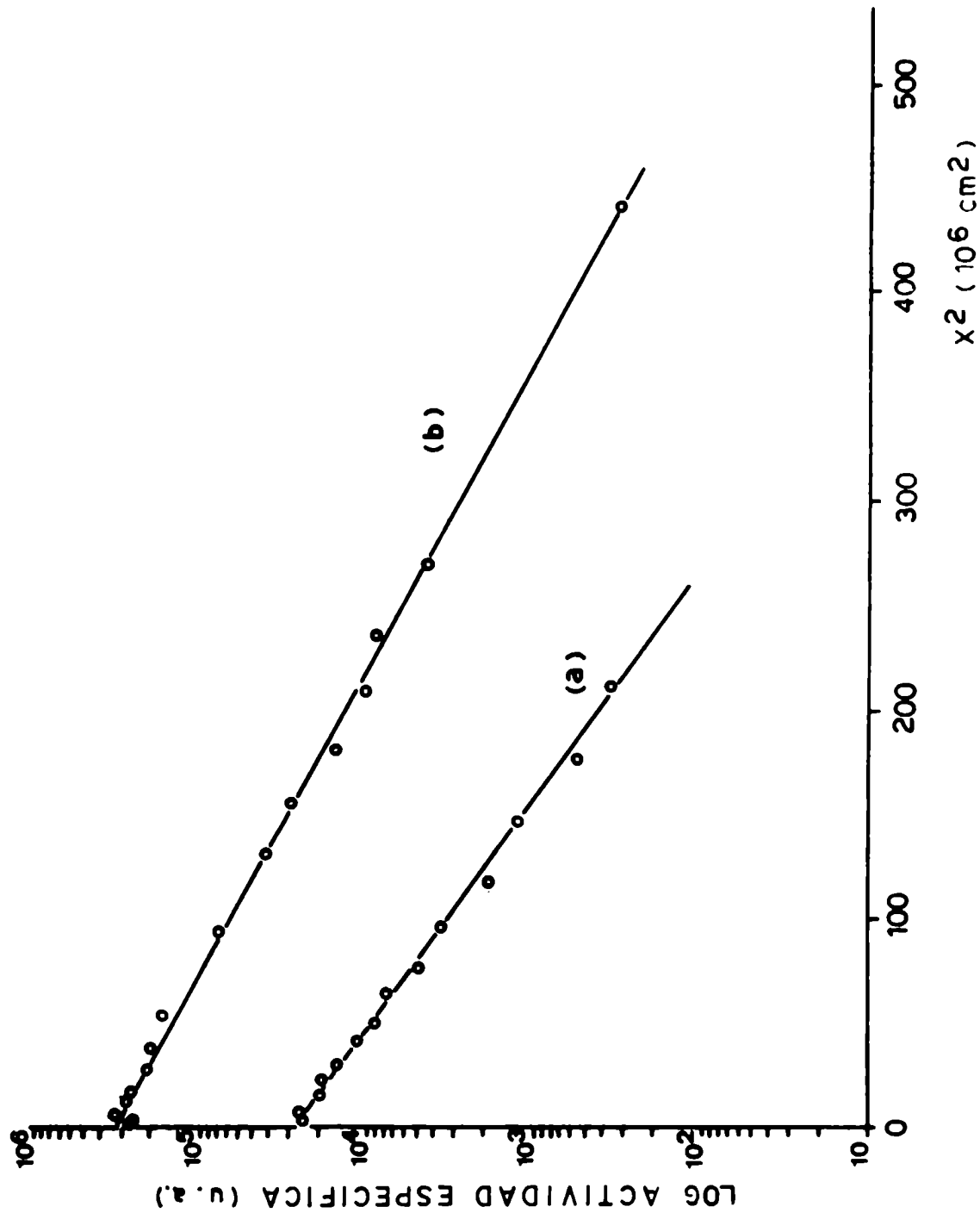


FIGURA 30

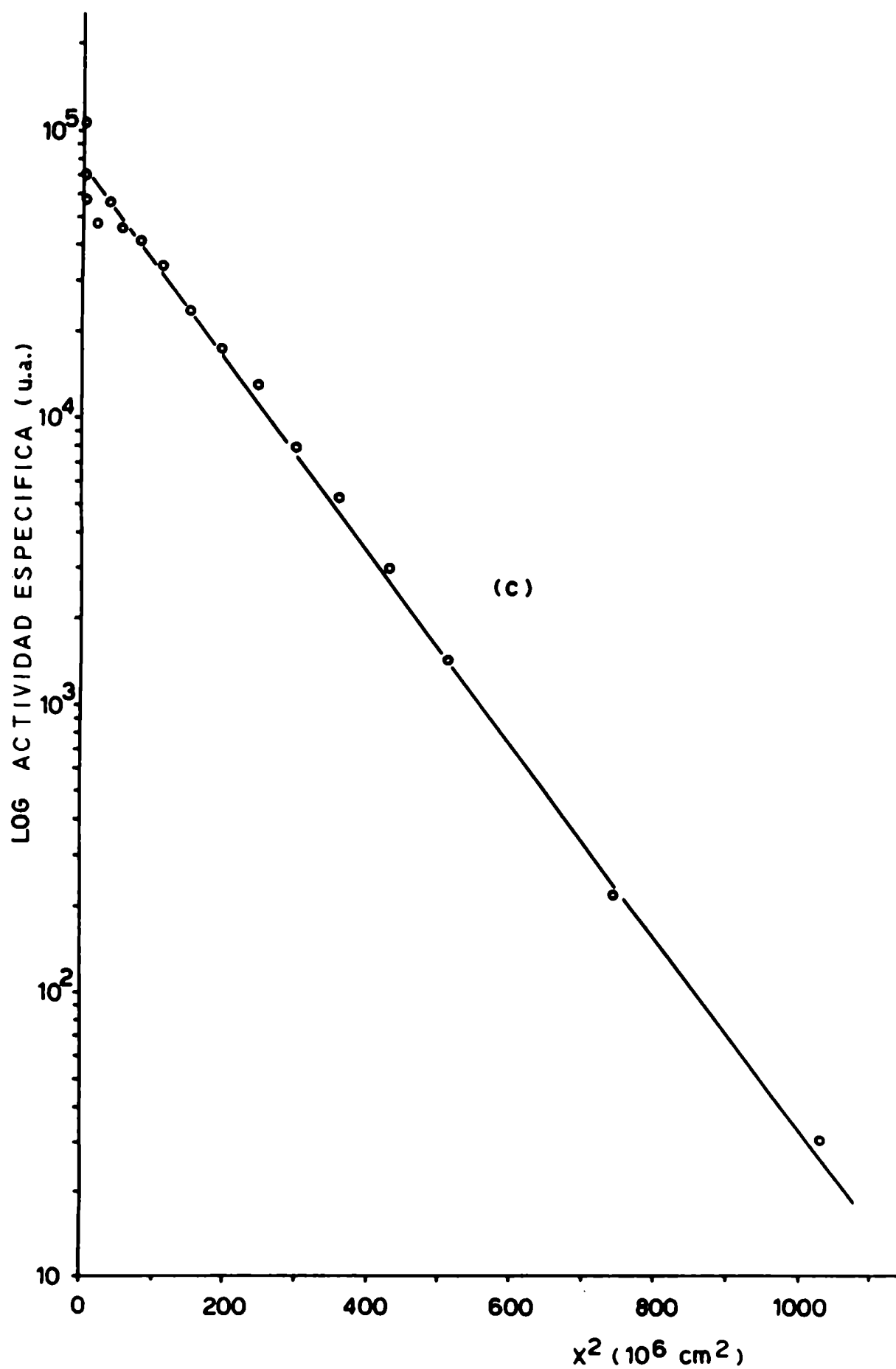
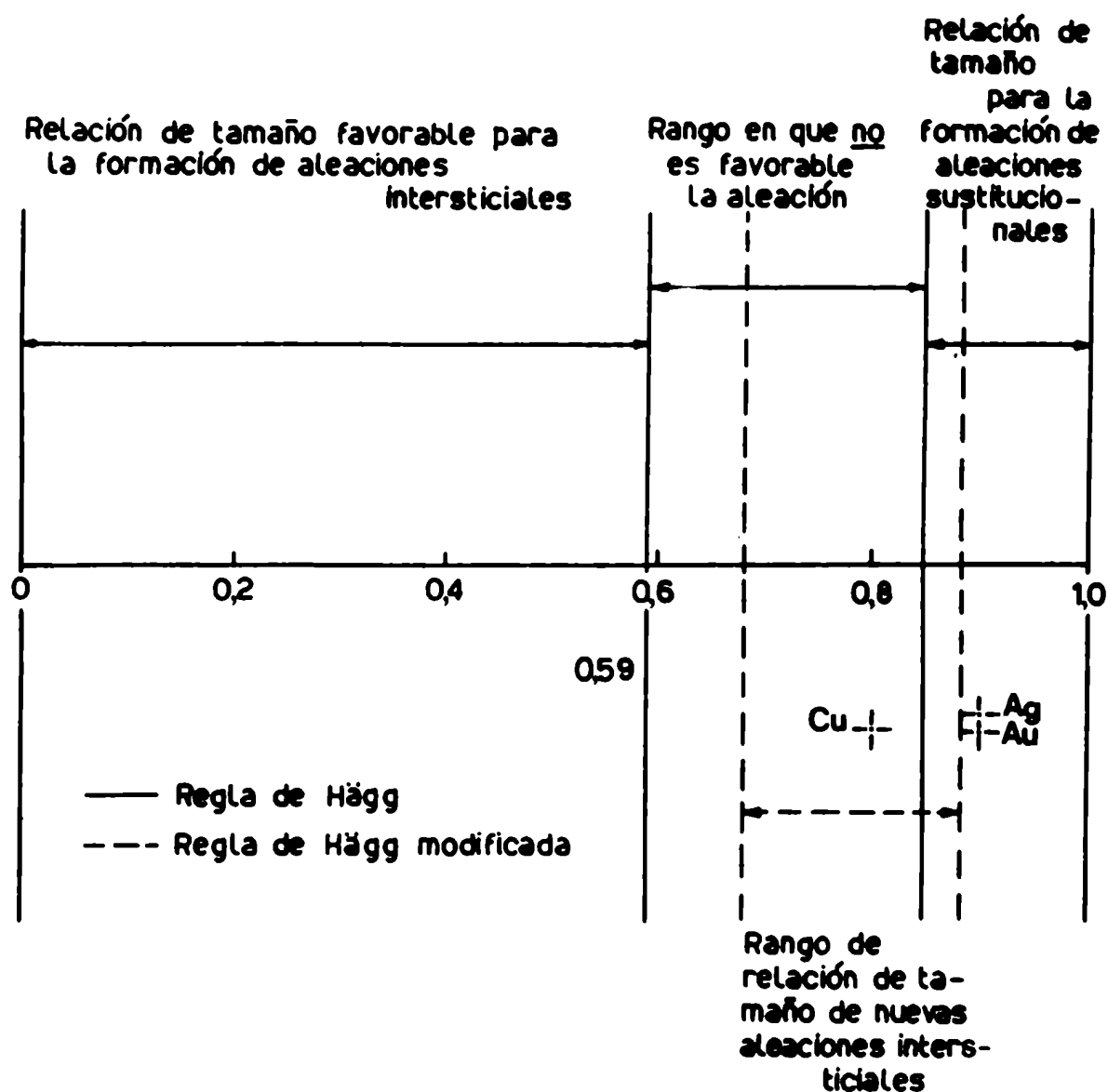


FIGURA 30



$$\text{Relación de tamaño} = \frac{\text{Diámetro atómico del soluto}}{\text{Diámetro atómico del solvente}}$$

FIGURA 31

FIGURAS correspondientes al CAPITULO IV, Sección IV.3

Figura 32: Difusión de  $Zn^{65}$  en Zr- $\alpha$ . Perfiles de penetración característicos.

- a) : 841°C; 5 días.
- a') : 834°C; 3 días 2 hs.
- a'') : 832°C; 11 días
- b) : 771,5°C; 21 días.
- c) : 755,5°C; 20 días.
- d) y d') : 729°C; 19 días.

Figura 33: Difusión de  $Zn^{65}$  en Zr. Dependencia con la temperatura.  
(Log D vs.  $1/T$ ).

Autodifusión en Zr- $\alpha$ : \_\_\_\_\_ Dymant et al, 1968.

- - - Lyashenko et al, 1959.

-.-. Flubacher, 1963.

Autodifusión en Zr- $\beta$ : \_\_\_\_\_ Federer y Lundy, 1963.

Difusión de  $Zn^{65}$  en Zr- $\alpha$ :  
Zr 99,92%

Δ estructura estabilizada, T.G. 1,2 a 1,7 mm.

▲ estructura de templado desde la fase  $\beta$ .

Zr 99,999%, estructura estabilizada:

○ T.G. 2,6 mm

● T.G.  $\sim$  1 mm

Difusión de  $Zn^{65}$  en Zr- $\beta$ :

Δ Zr 99,92%

□ Zr 99,99%

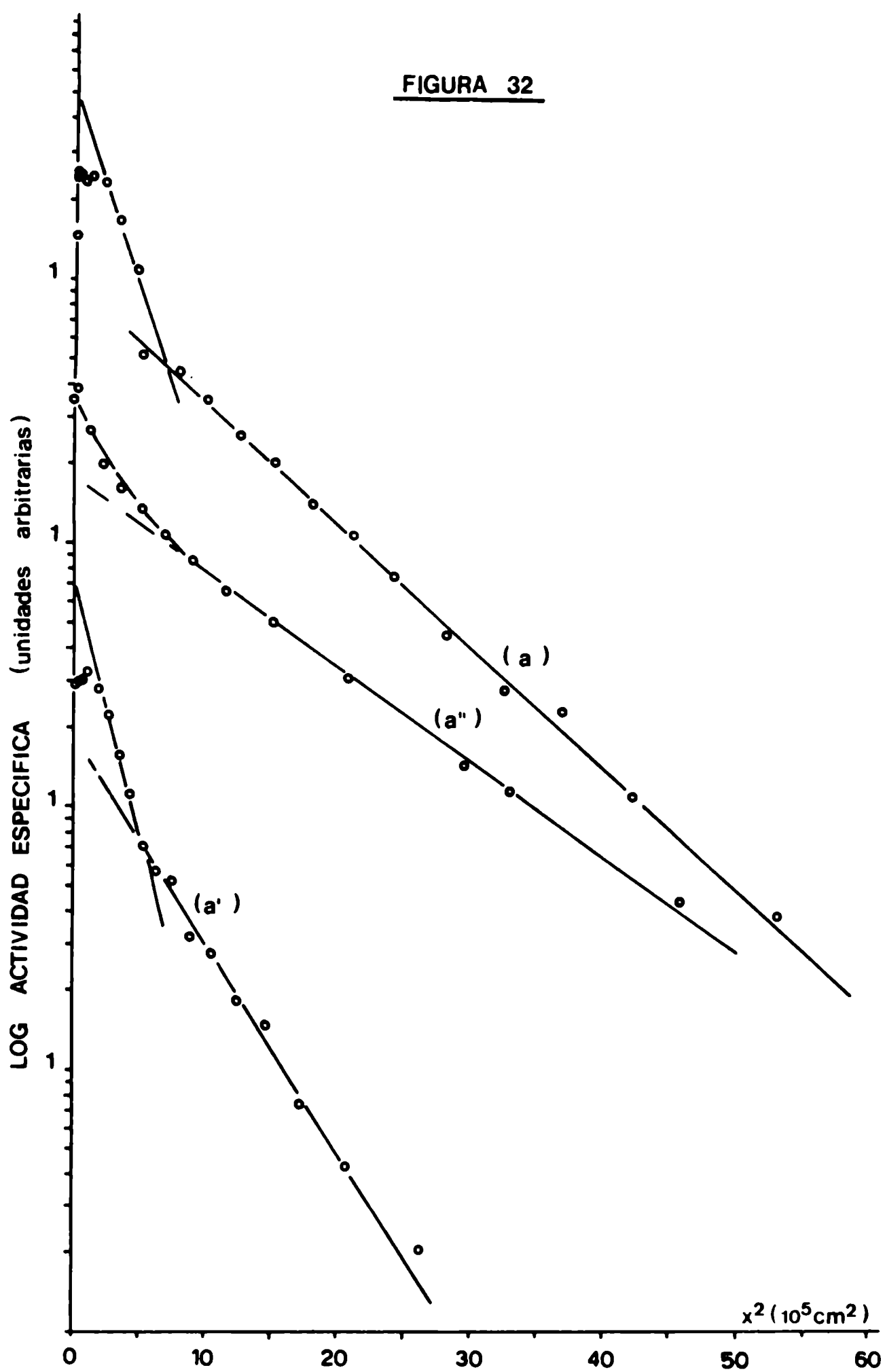
Figura 34: Difusión de  $Zn^{65}$  en Zr- $\beta$ . Perfiles de penetración característicos.

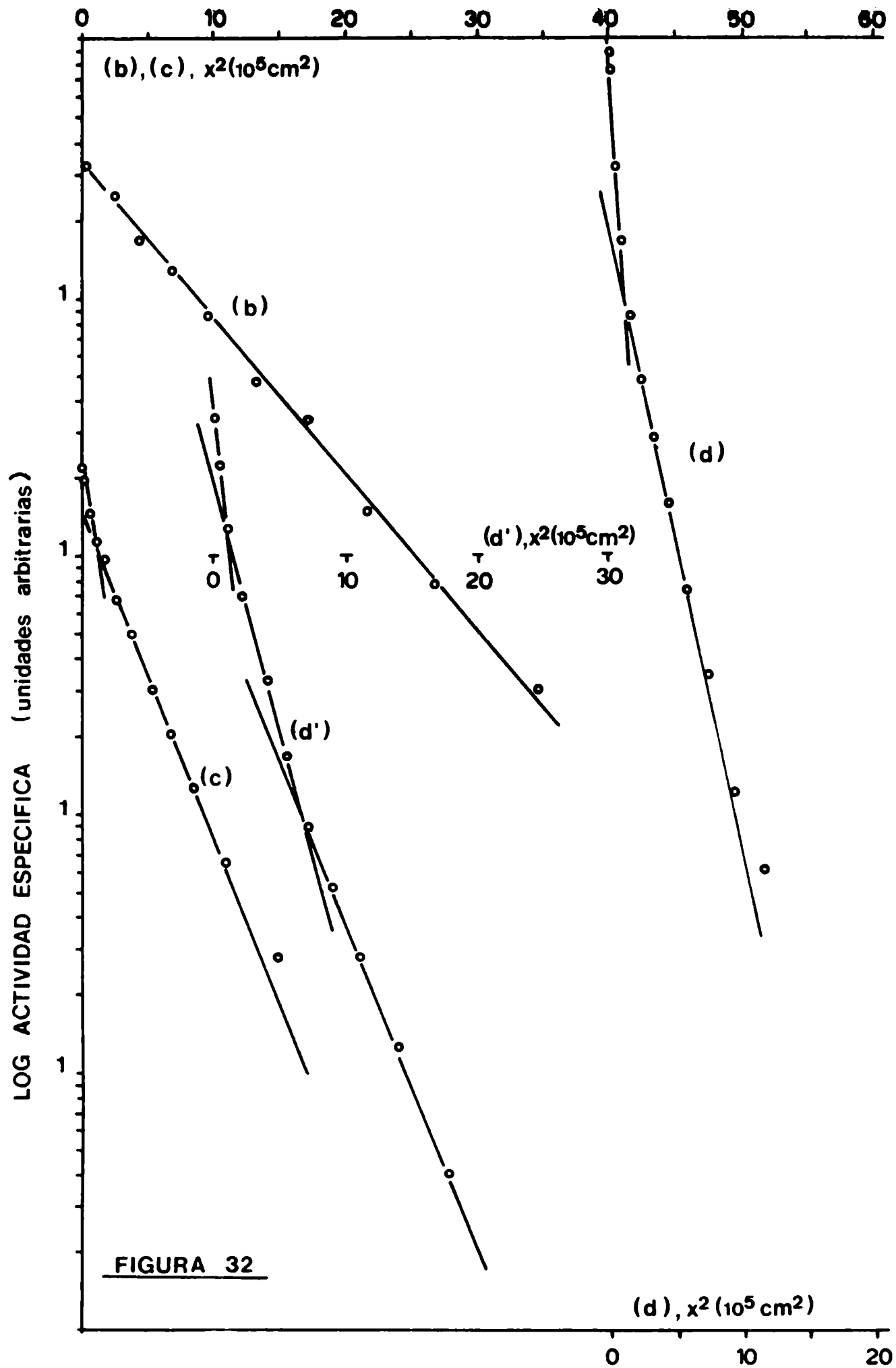
a) : 1028,5°C; 3 hs.

b) : 1100°C; 4 hs.

Figura 35: Sistema Zn/Zr. Condición de tamaño: regla de Hägg y zona definida por las nuevas soluciones intersticiales (regla de Hägg modificada).

FIGURA 32





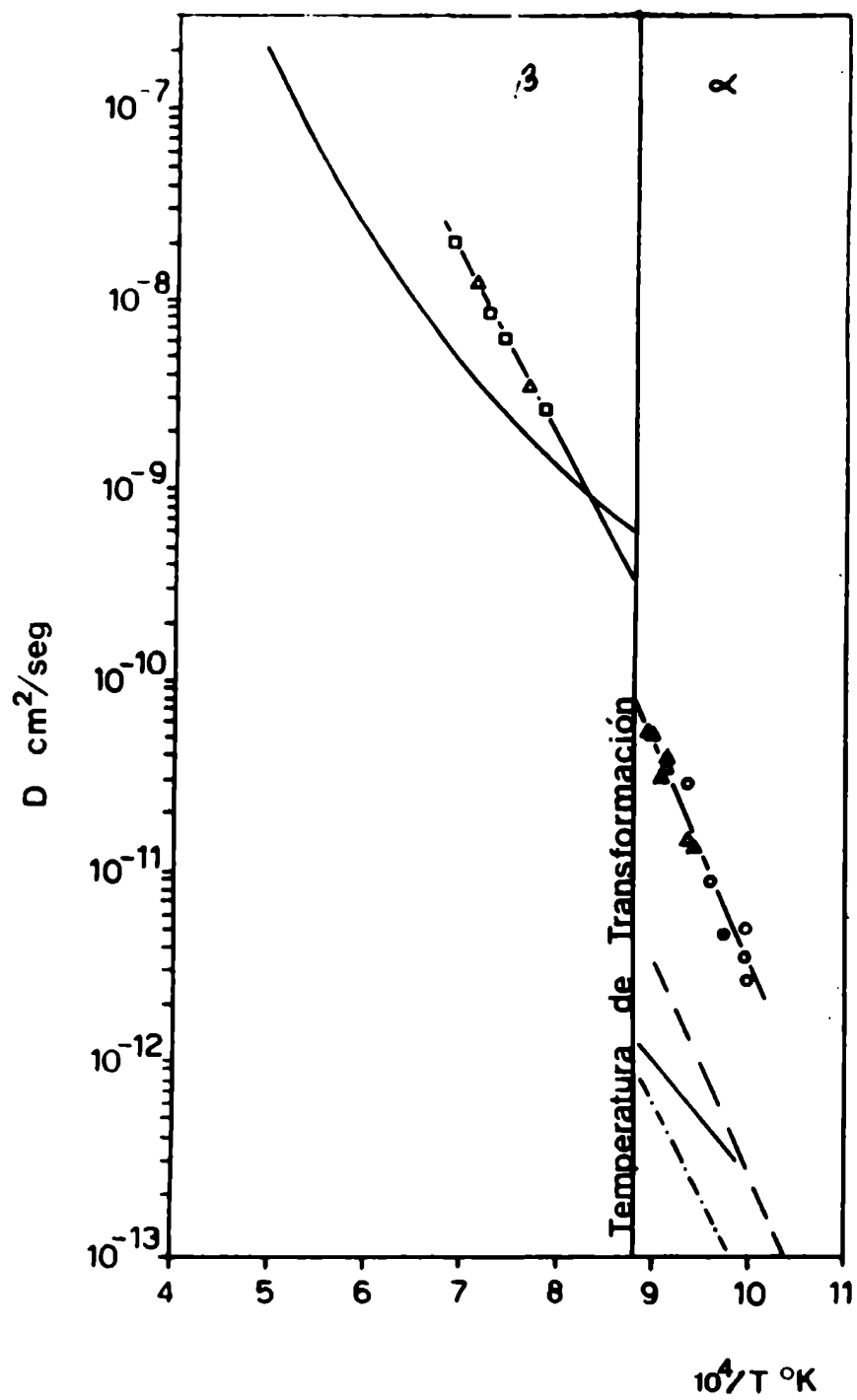


FIGURA 33

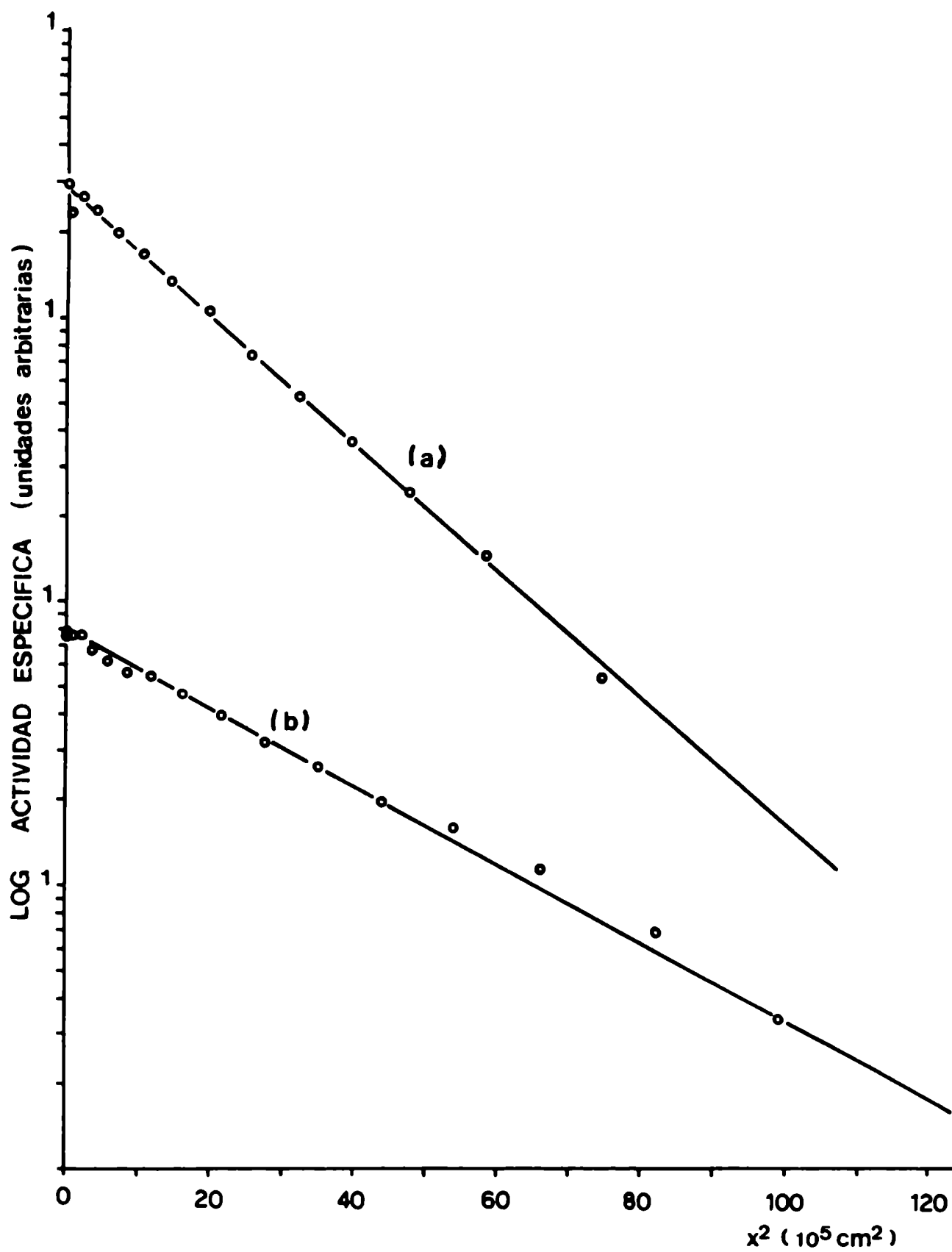
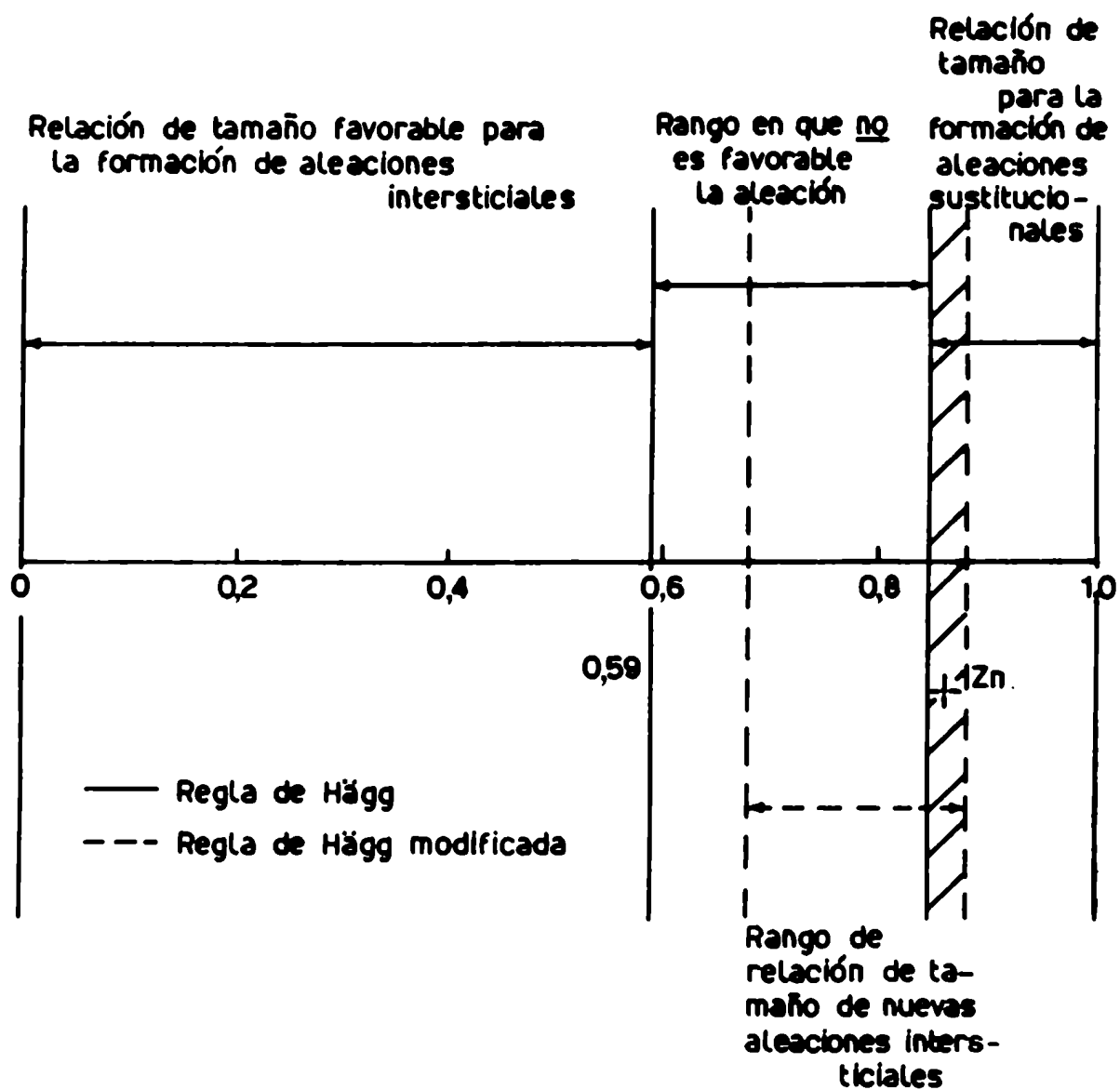


FIGURA 34





$$\text{Relación de tamaño} = \frac{\text{Diámetro atómico del soluto}}{\text{Diámetro atómico del solvente}}$$

FIGURA 35

FIGURAS correspondientes al CAPITULO IV, Sección IV.4

Figura 36: Difusión de  $\text{Fe}^{59}$  en Zr- $\alpha$ . Perfiles de penetración ( $\log c$  vs  $x^2$ ).  
Ensayos Fe-1 y Fe-2.

Figura 37: Difusión de  $\text{Fe}^{59}$  en Zr. Dependencia con la temperatura.  
( $\log D$  vs  $1/T$ ).

Figura 38: Difusión de  $\text{Fe}^{59}$  en Zr- $\alpha$ . Autoradiografías obtenidas en la experiencia Fe-1.

- a) Autoradiografía de la interfase inicial.
- b) Autoradiografía del frente de difusión obtenida durante el seccionamiento, a profundidad  $x = 161\mu$ .
- c) Autoradiografía del frente de difusión obtenida al finalizar el seccionamiento, a profundidad  $x = 681\mu$ .

Figura 39: Fotomicrografía de la muestra Fe-1, pre-recocida. (Luz polarizada).

Figura 40: Sistema Fe/Zr. Condición de tamaño: regla de Hägg y zona definida por las nuevas soluciones intersticiales (regla de Hägg modificada).

Figura 41: Difusión de  $\text{Fe}^{59}$  en Zr- $\alpha$ . Gráficos de  $F_p(z)$  vs.  $z$  para  $p = 0,3; 0,6; 2; 6$ .

Figura 42: Difusión de  $\text{Fe}^{59}$  en Zr- $\alpha$ .  $F_{\text{máx}}$  y  $z(F_{\text{máx}})$  para  $p$  variando desde cero a infinito. Cada punto para valores decrecientes de  $F_{\text{máx}}$  y  $z$  corresponde a  $p = 0$  (0,1) 2,2; los dos puntos más bajos son para  $p = 2,5$  y  $p = \infty$ .

Figura 43: Difusión de  $\text{Fe}^{59}$  en Zr- $\alpha$ . Ensayo Fe-1.  $\frac{c \cdot x}{M}$  vs  $x$ .

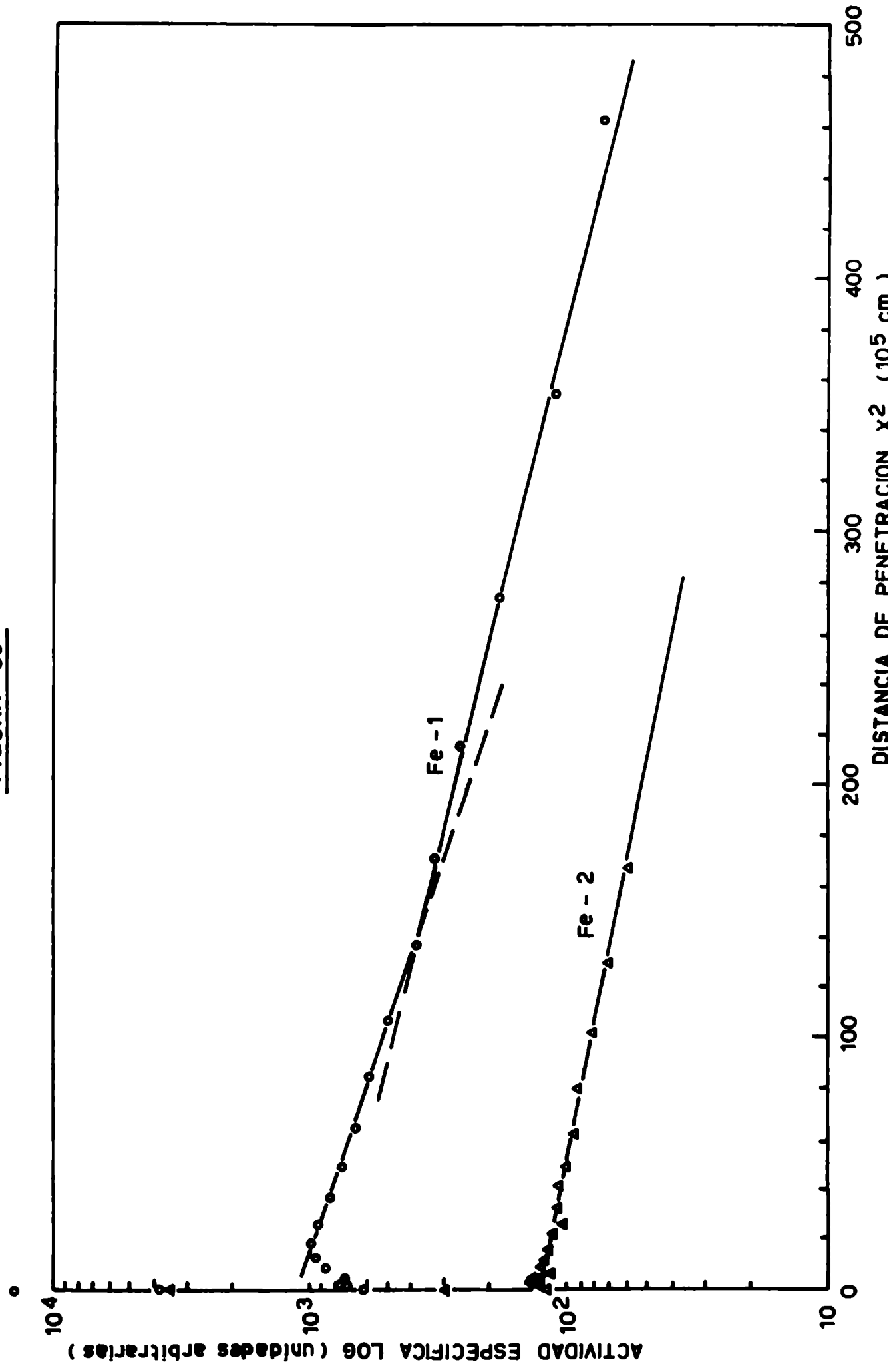
Figura 44: Difusión de  $\text{Fe}^{59}$  en Zr- $\alpha$ . Ensayo Fe-1.  
 $F_{0,51}(z)$  vs  $z$  en línea llena y puntos experimentales  $\frac{c \cdot x}{M}$  vs  $z$  calculado con  $D = 3,59 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{seg}$ ;  $D = 5,4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{seg}$  y  $D = 4,52 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{seg}$ .

Figura 45: Difusión de  $\text{Fe}^{59}$  en Zr- $\alpha$ . Ensayo Fe-1. Funciones calculadas  $F_{0,4}(z)$  y  $F_{0,6}(z)$  y puntos experimentales  $\frac{c \cdot x}{M}$  vs  $z$ ,  $z$  calculado con  $D = 4,52 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{seg}$ .

Figura 46: Difusión de  $\text{Fe}^{59}$  en Zr- $\alpha$ . Ensayo Fe-2. En línea llena  $F_0(z)$  vs  $z$  calculada y puntos experimentales  $\frac{C}{M} x$  vs  $z$ ,  $z$  calculado con  $D = 2,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{seg}$ , obtenido de la pendiente de la recta Fe-2 en la Fig.36.

- o Puntos experimentales
- x Puntos extrapolados en la Fig.36 (Fe-2).

FIGURA 36



# Difusión de $\text{Fe}^{59}$ en $\text{Zr}-\beta$

(1) Pavlinov, 1967

(2) Blinkin et al, 1964

Autodifusión en  $\text{Zr}-\beta$

--- Federer et al, 1963

# Difusión de $\text{Fe}^{59}$ en $\text{Zr}-\alpha$

• Este trabajo

◦ Hood et al, 1972

+ Blinkin et al, 1964

× Este trabajo luego de aplicar el modelo de Zemskiy

Autodifusión en  $\text{Zr}-\alpha$

— Dymant et al, 1968

--- Lyashenko et al, 1959

--- Flubacher, 1963

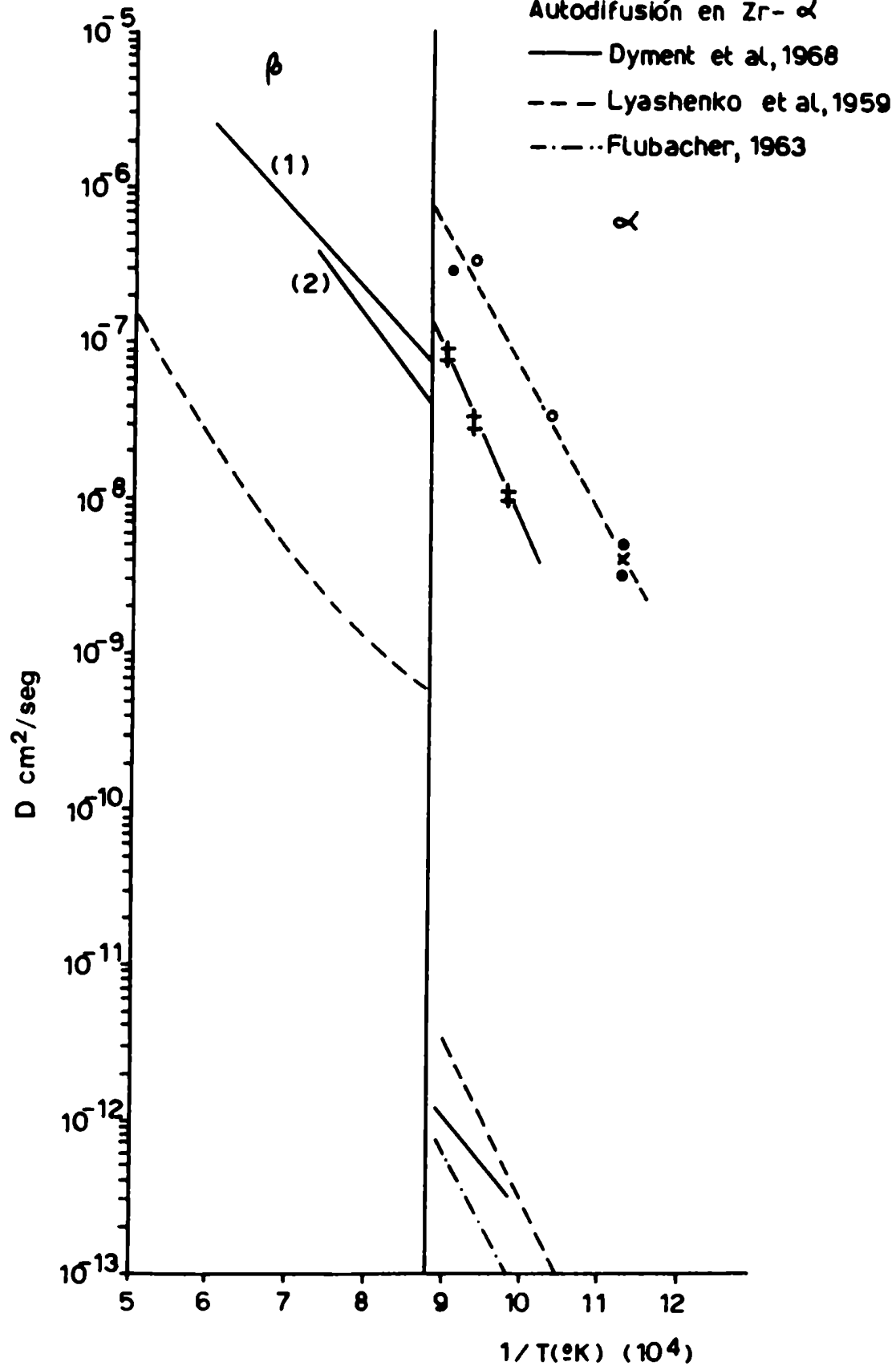


FIGURA 37

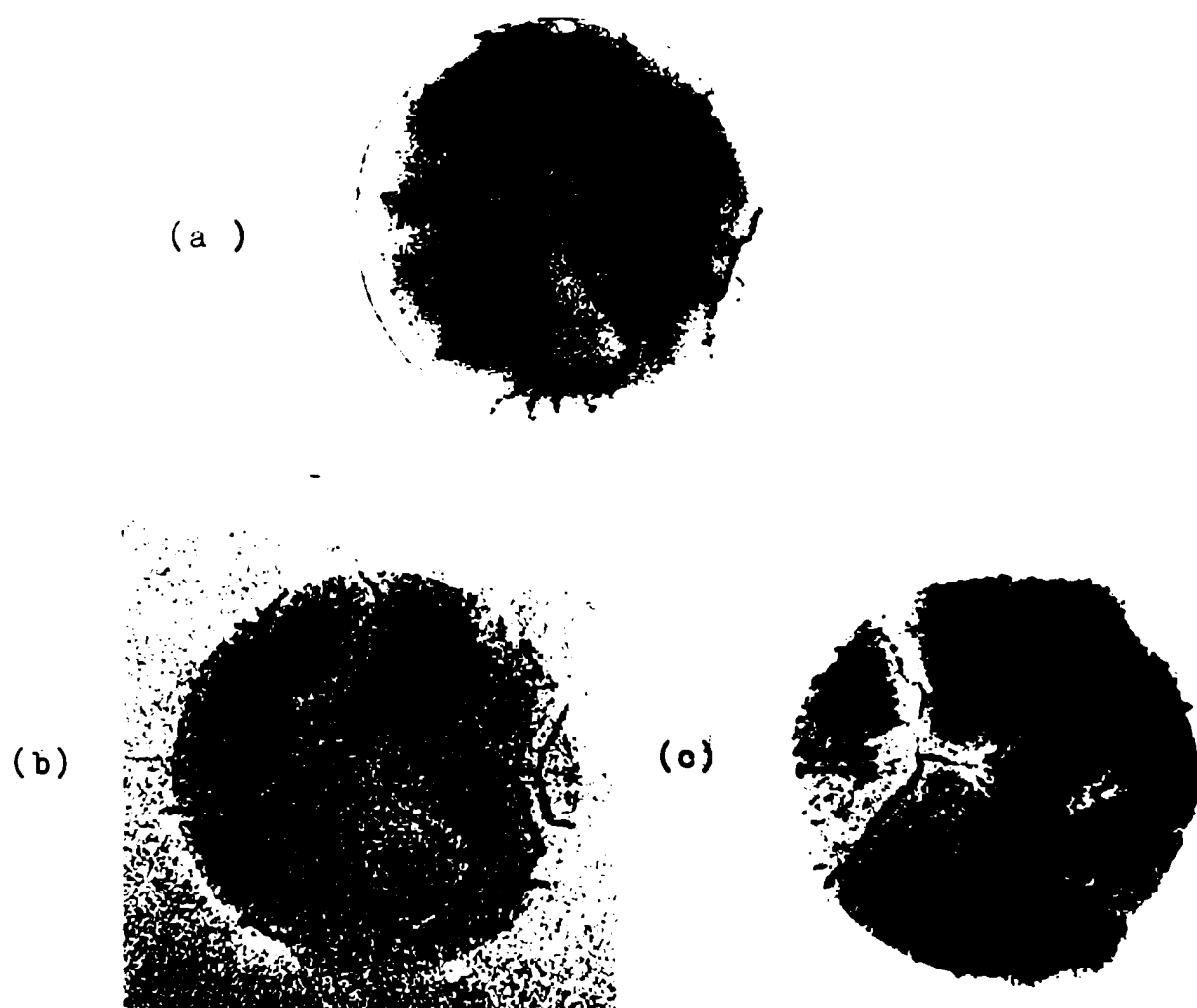
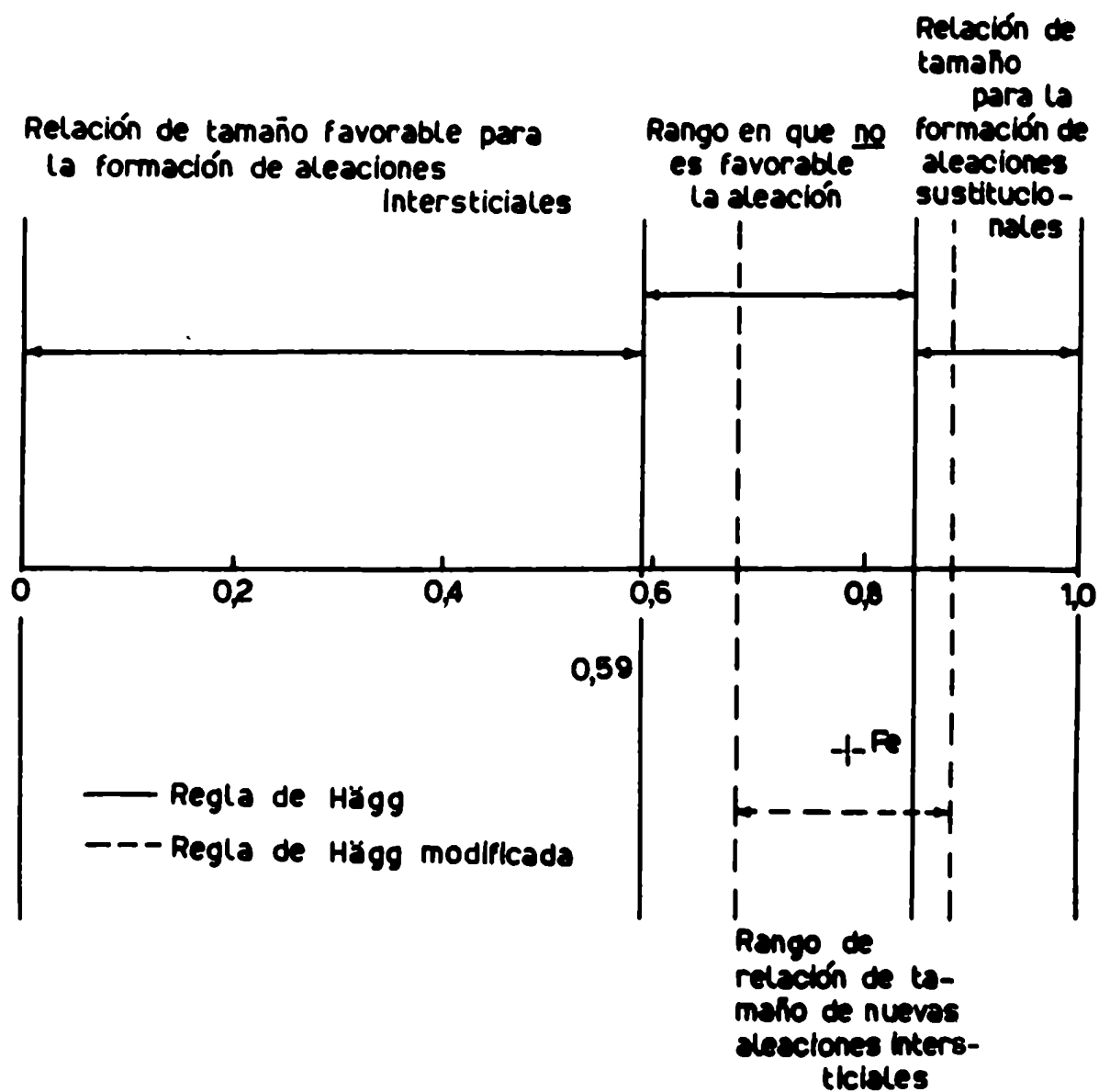


FIGURA 38



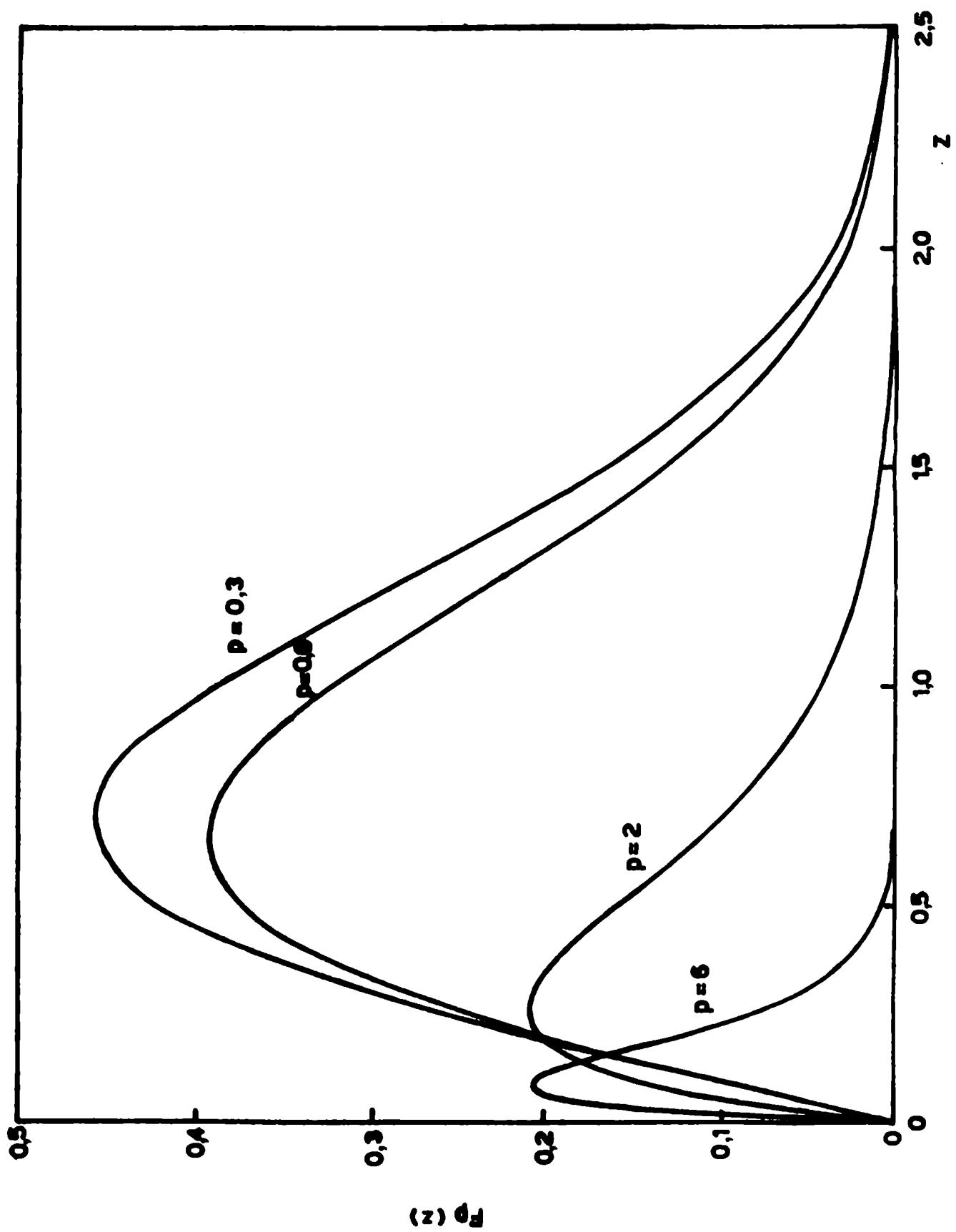
FIGURA 39



$$\text{Relación de tamaño} = \frac{\text{Diámetro atómico del soluto}}{\text{Diámetro atómico del solvente}}$$

**FIGURA 40**

FIGURA 41





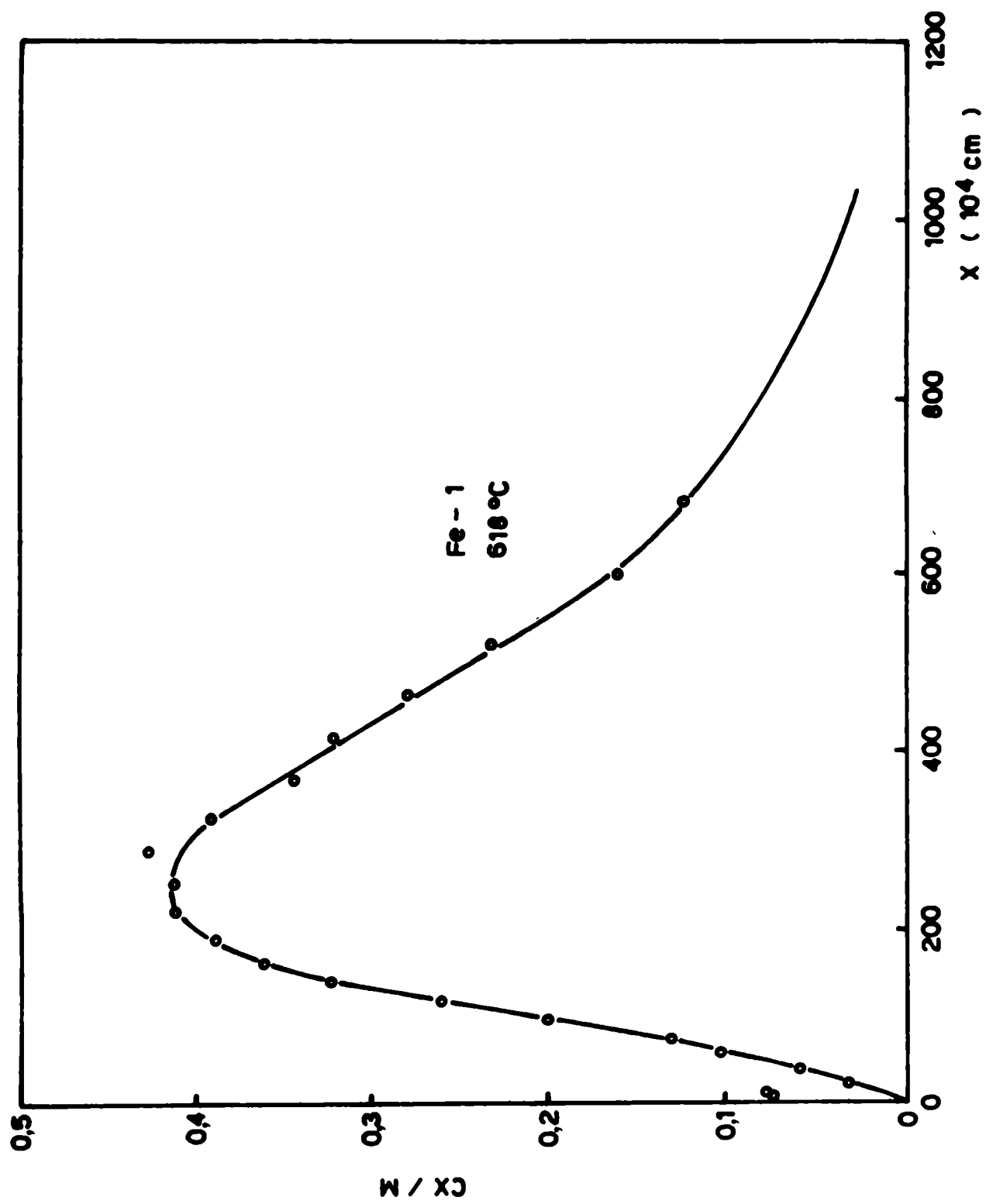


FIGURA 43

**FIGURA 44**

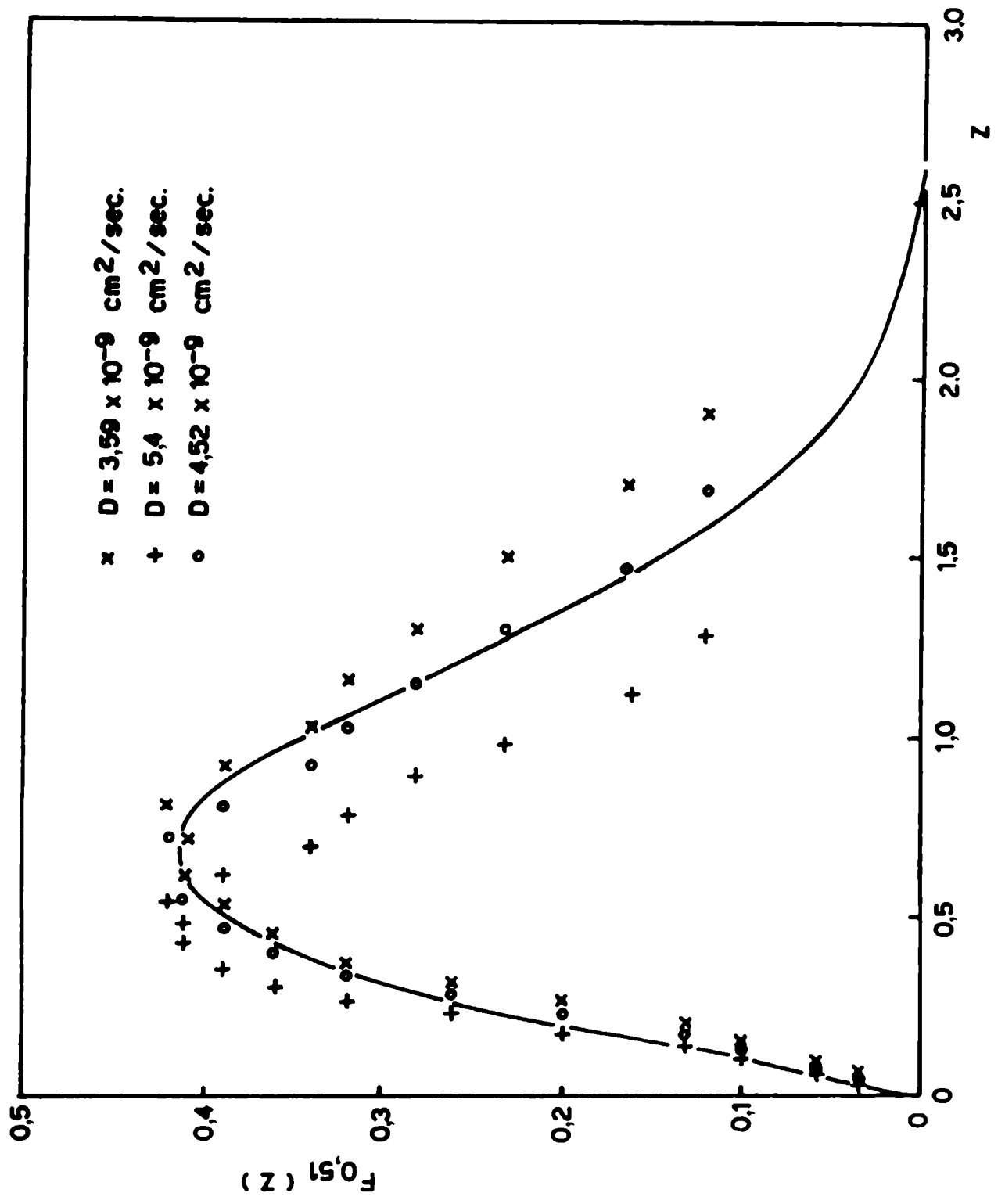
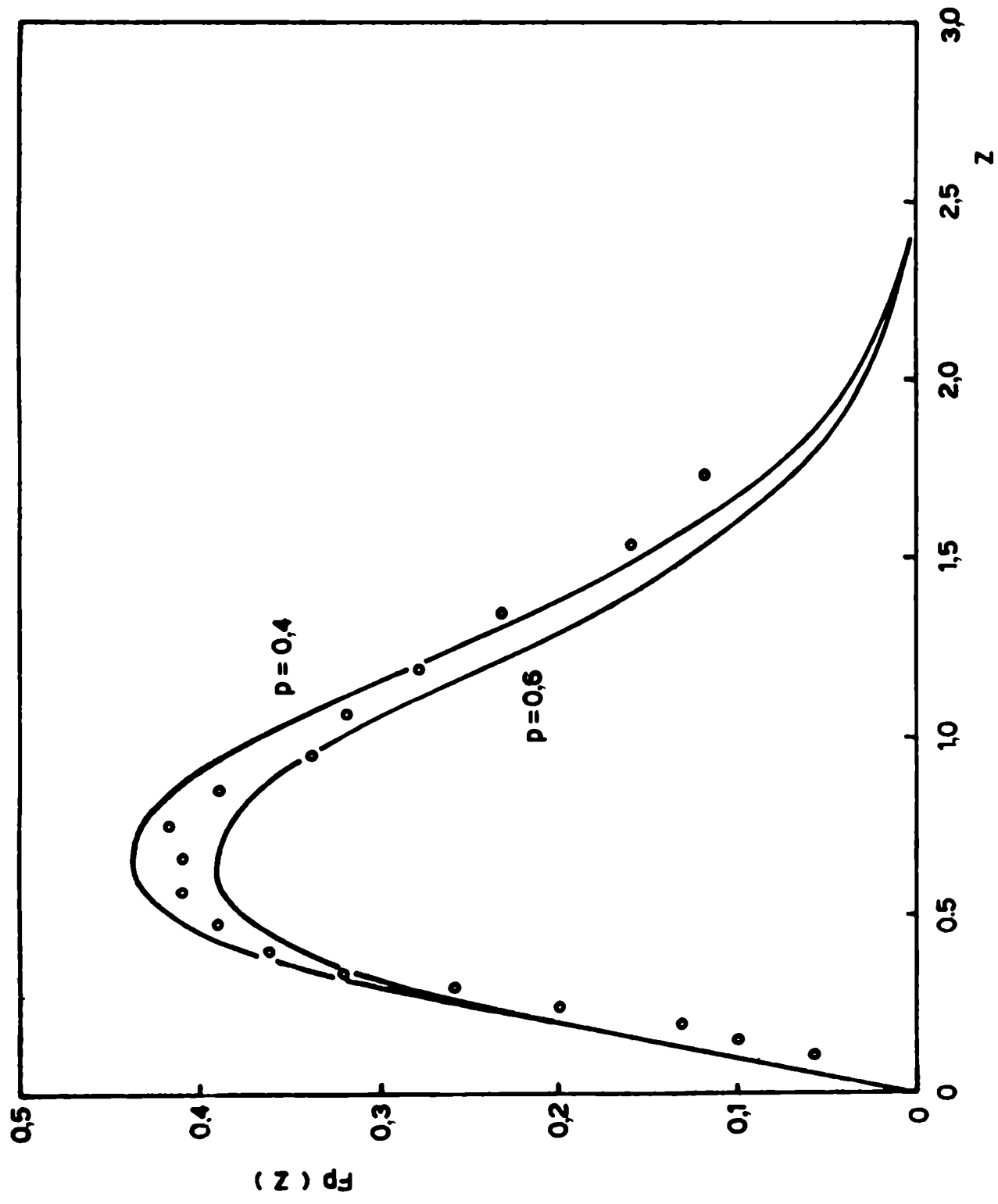


FIGURA 45



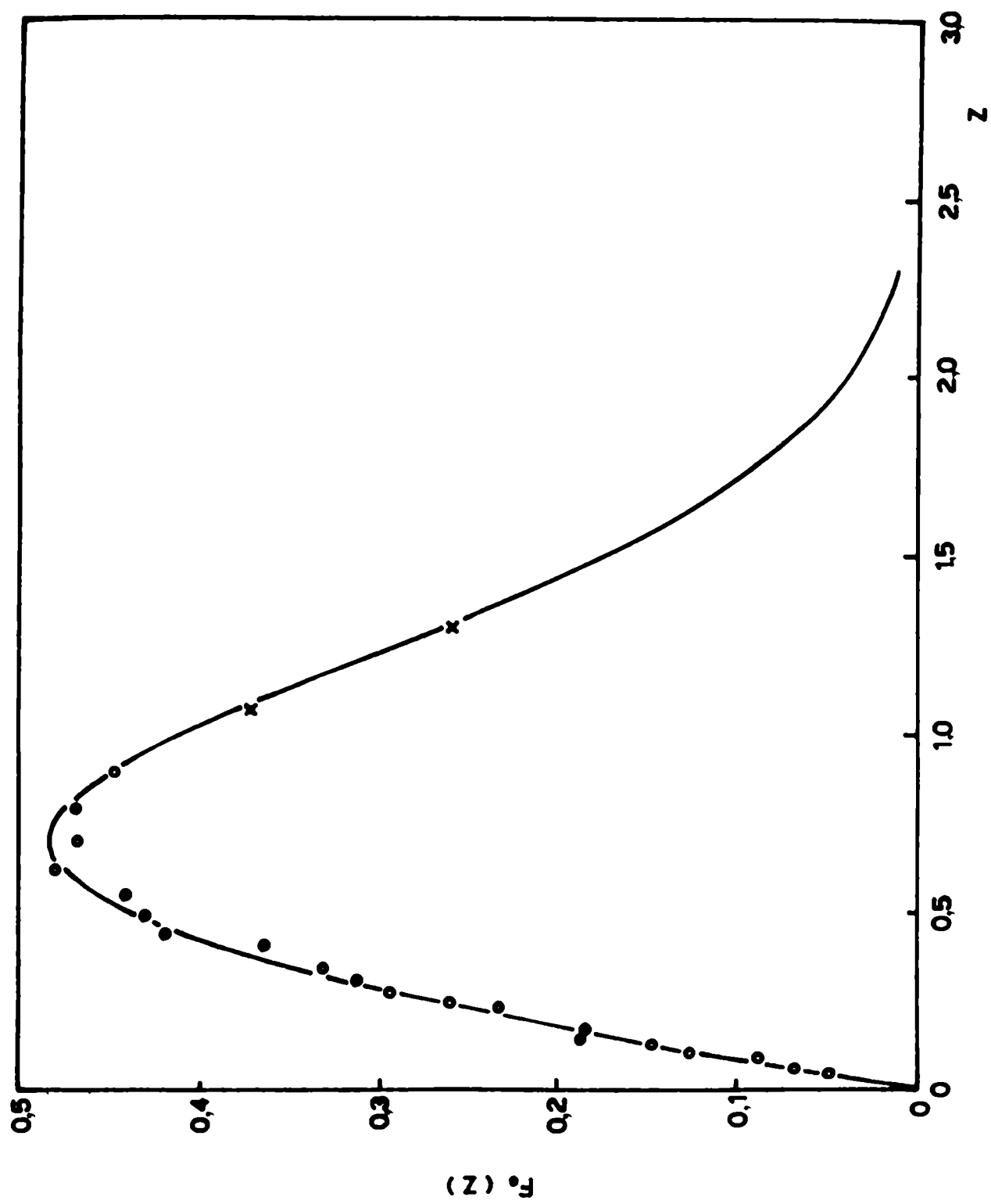


FIGURA 46

FIGURAS correspondientes al CAPITULO IV. Secciones IV.5 y IV.6

Figura 47: Difusión de  $\text{Co}^{60}$  en Zr- $\alpha$ . Ensayo Co-1; 803,5°C 30 hs.

Perfiles de penetración ( $\log c$  vs  $x^2$ )

(i.i): seccionamiento desde la interfase inicial.

(s.o.): seccionamiento desde la superficie opuesta a la interfase inicial.

Figura 48: Difusión de  $\text{Co}^{60}$  en Zr- $\alpha$ . Perfil de penetración ( $\log c$  vs  $x^2$ ).

Ensayo Co-2; 653,5°C 50 hs.

Figura 49: Difusión de  $\text{Co}^{60}$  en Zr- $\alpha$ . Perfiles de penetración ( $\log c$  vs  $x^2$ ).

a) Ensayo Co-5. 655,5°C; 6 hs.

b) Ensayo Co-8. 761°C; 15 min. 30 seg.

Figura 50: Difusión de  $\text{Co}^{60}$  en Zr- $\alpha$ . Perfil de penetración ( $\log c$  vs  $x^2$ ). Ensayo Co-3. 624°C; 2 hs. 41 min.

1) Para  $x < 98,4\mu$ ,  $\log (\bar{c} = \bar{c}_1 + \bar{c}_2)$  vs  $x^2$ .

Para  $x > 98,4\mu$ ,  $\log (\bar{c} \sim \bar{c}_2)$  vs  $x^2$

2) Para  $x < 98,4\mu$ ,  $\log (\bar{c}_1 = \bar{c} - \bar{c}_{2, \text{extrapolada}})$  vs  $x^2$ .

Figura 51: Difusión de  $\text{Co}^{60}$  en Zr- $\alpha$ . Perfil de penetración ( $\log c$  vs  $x^2$ ).

Ensayo Co-4. 644°C; 51 min.

1) Para  $x < 75,2\mu$ ,  $\log (\bar{c} = \bar{c}_1 + \bar{c}_2)$  vs  $x^2$

Para  $x > 75,2\mu$ ,  $\log (\bar{c} \sim \bar{c}_2)$  vs  $x^2$ .

2) Para  $x < 75,2\mu$ ,  $\log (\bar{c}_1 = \bar{c} - \bar{c}_{2, \text{extrapolada}})$

Figura 52: Difusión de  $\text{Co}^{60}$  en Zr- $\alpha$ . Ensayo Co-3; 624°C; 2 hs. 41 min.

Autoradiografía y fotomicrografías de la muestra, obtenidas del frente de difusión a la profundidad de penetración  $x = 179\mu$ .

a) : Autoradiografía.

b) : Fotomicrografía obtenida iluminando con luz polarizada.

Superficie sin pulir químicamente, tal como resulta del seccionamiento en la máquina de abrasión.

c) : Fotomicrografías obtenidas iluminando con luz polarizada.

Superficie pulida químicamente.

Las marcas en las fotomicrografías ( $\times$ ), señalan la coincidencia de los granos cristalinos con las zonas ricas en difundente en la probeta (zonas ennegrecidas en la autoradiografía).

**Figura 53:** Difusión de  $\text{Co}^{60}$  en Zr- $\alpha$ . Ensayo Co-4; 644°C; 51 min.

Autoradiografía y fotomicrografías de la muestra, obtenidas del frente de difusión a la profundidad de penetración  $x = 171\mu$ .

a) : Autoradiografía.

b) : Fotomicrografía obtenida iluminando con luz polarizada.

Superficie sin pulir químicamente, tal como resulta del seccionamiento en la máquina de abrasión.

c) : Fotomicrografías obtenidas iluminando con luz polarizada.

Superficie pulida químicamente.

Las marcas en las fotomicrografías (X), señalan la coincidencia de los granos cristalinos con las zonas ricas en difundente en la probeta (zonas ennegrecidas en la autoradiografía).

Figura 54: Difusión de  $\text{Co}^{60}$  en Zr. Dependencia con la temperatura.

(Log D vs  $1/T$ ).

Autodifusión en Zr- $\alpha$ : Dymont et al, 1968.

- - - Lyashenko et al, 1959.

-.-.- Flubacher, 1963.

Autodifusión en Zr- $\beta$ : Federer y Lundy, 1963.

Difusión de  $\text{Co}^{60}$  en Zr- $\alpha$ : ● Este trabajo

o Hood et al, 1972.

Difusión de  $\text{Co}^{60}$  en Zr- $\beta$ : + Kidson, Young, 1969.

**Figura 55:** Sistema Co/Zr. Condición de tamaño: regla de Hagg y zona definida por las nuevas aleaciones intersticiales (regla de Hagg modificada).

**Figura 56:** Difusión de  $\text{Cd}^{115\text{m}}$  en Zr- $\alpha$ . (Log D vs  $1/T$ ).

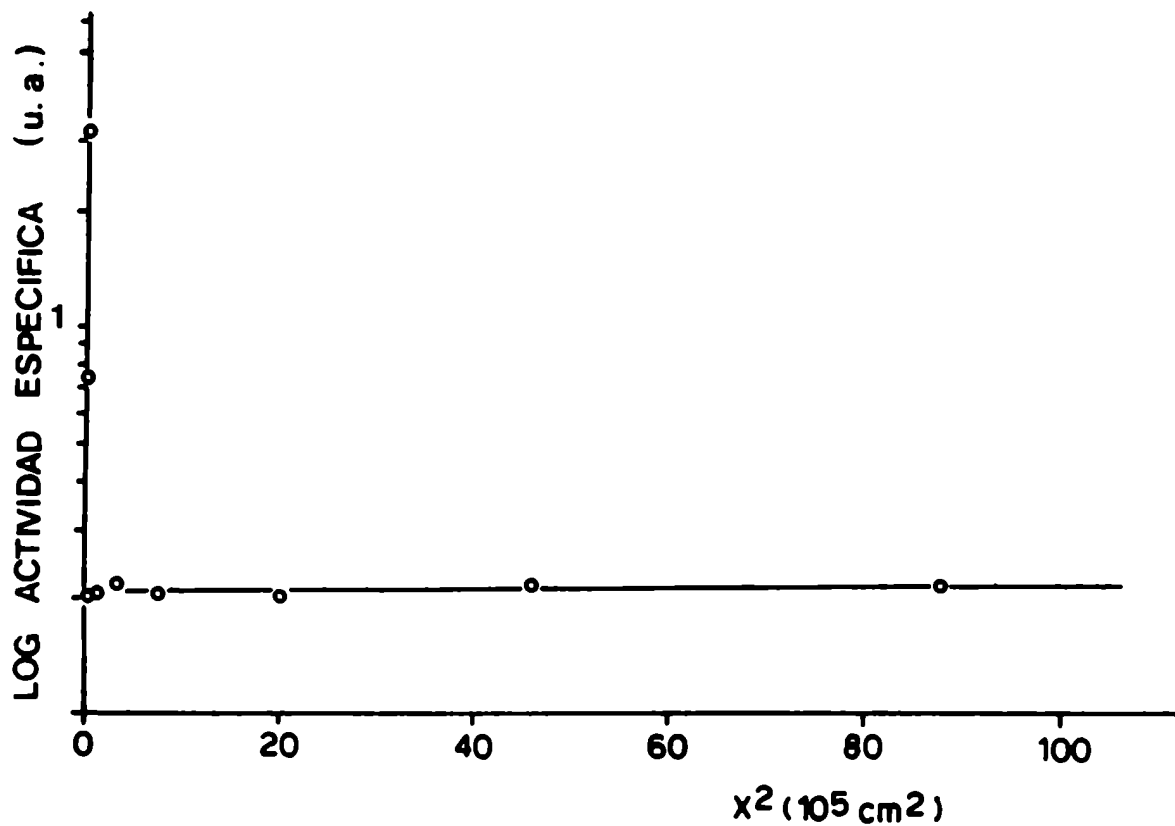


FIGURA 48

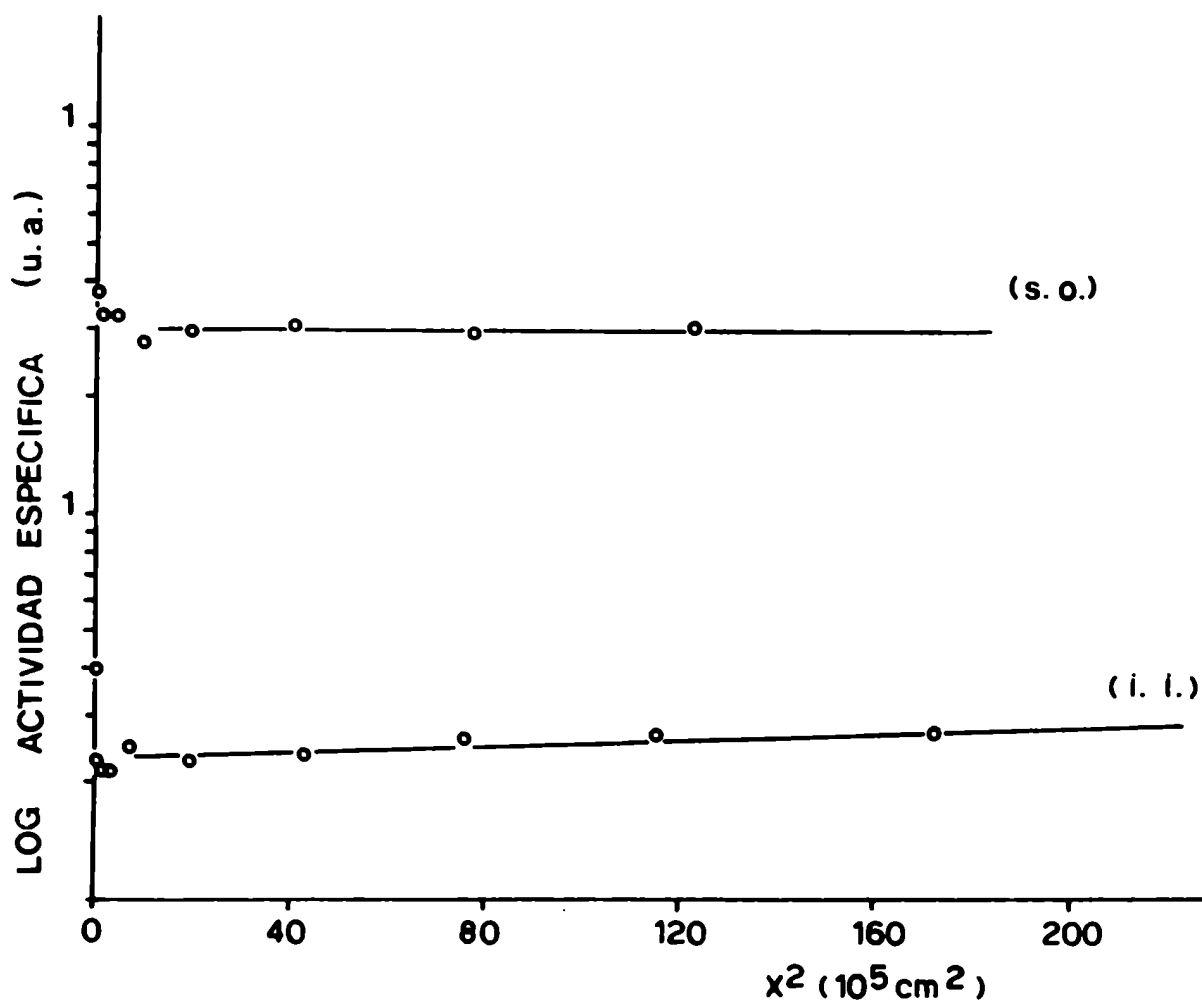


FIGURA 47

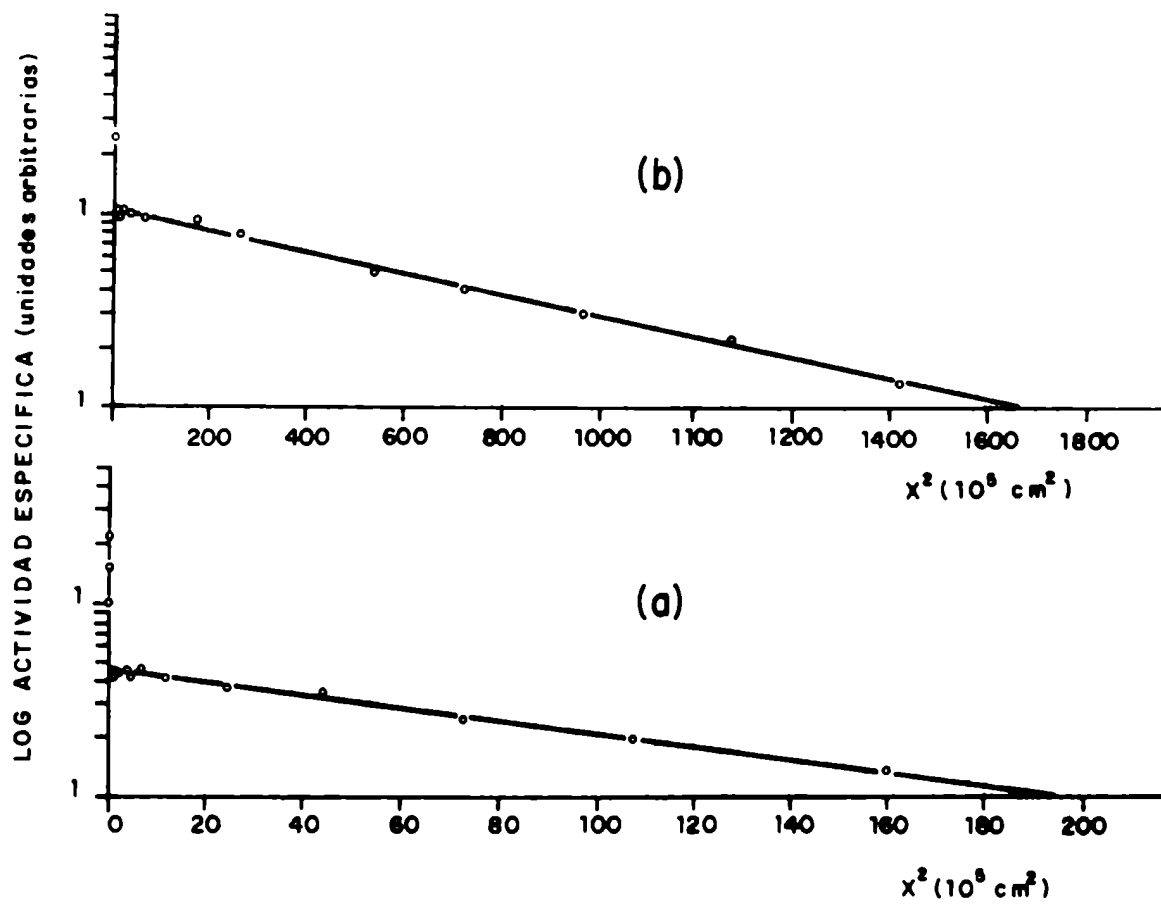


FIGURA 49



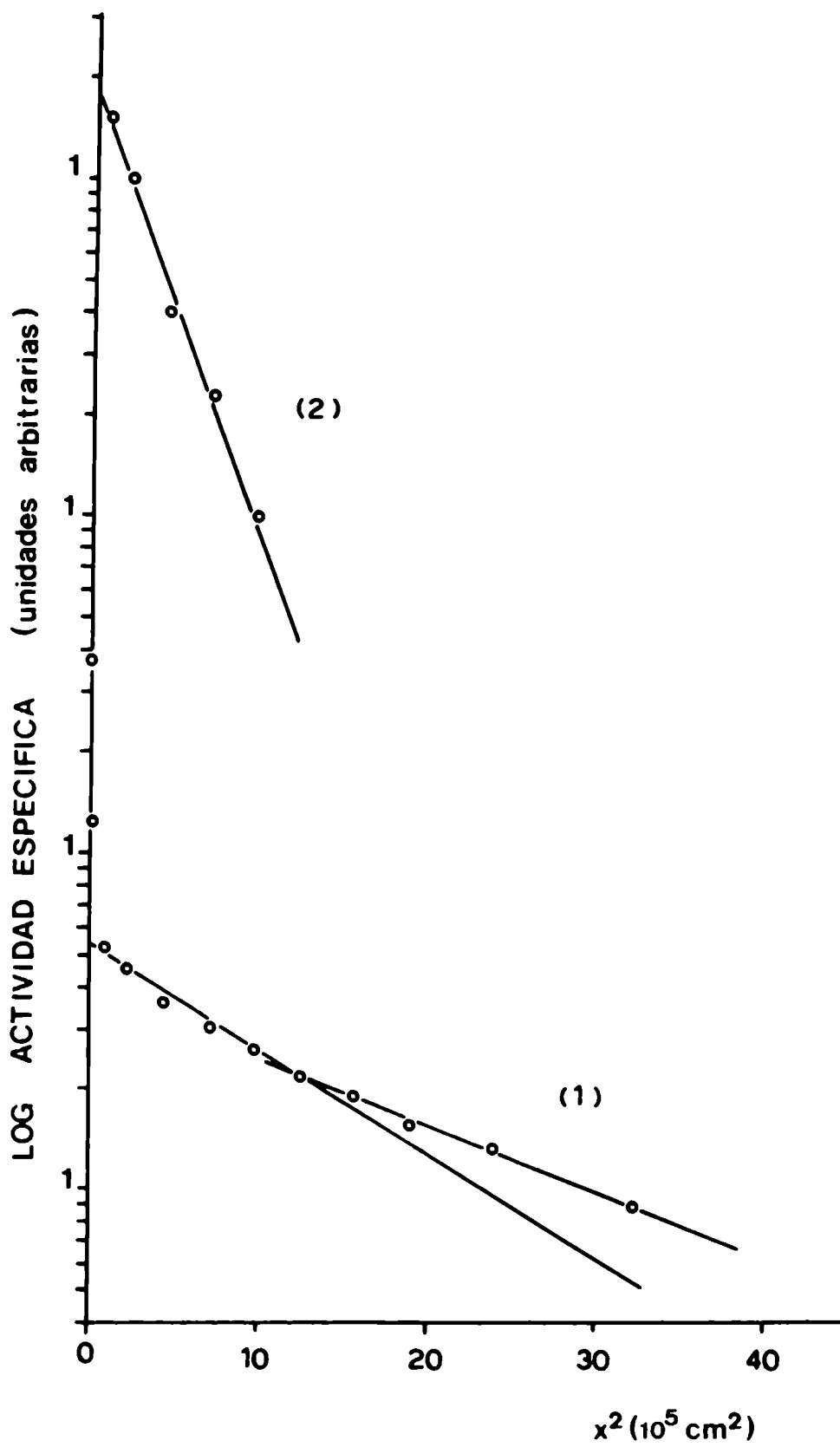


FIGURA 50

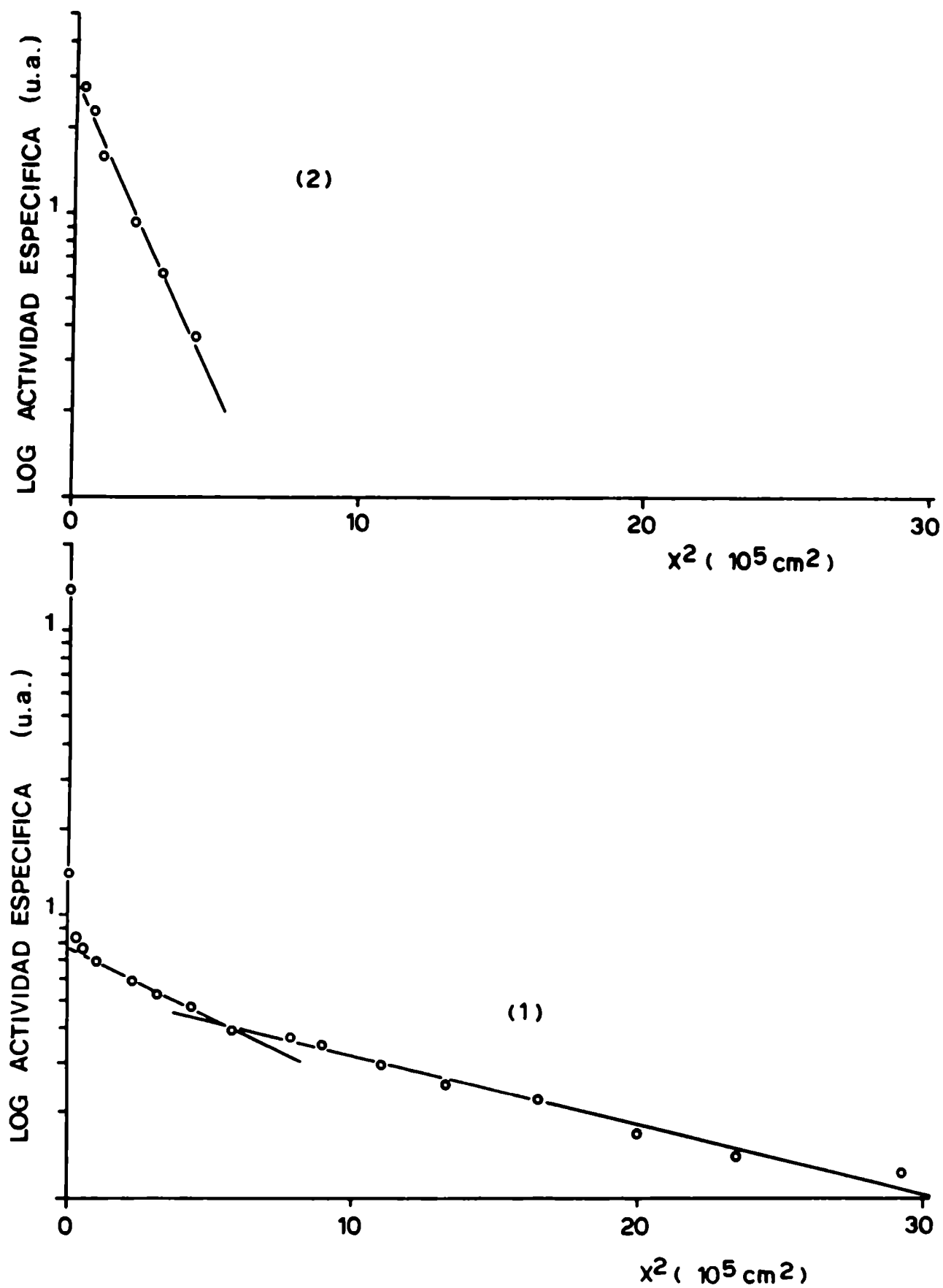
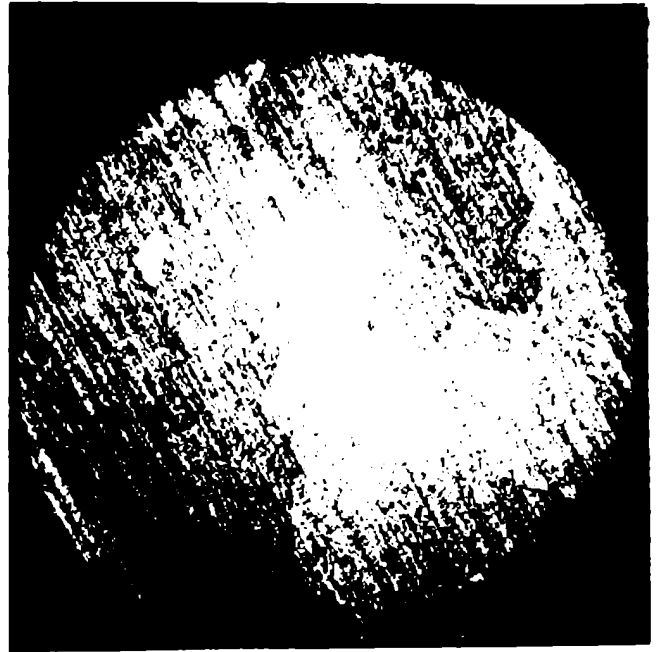


FIGURA 51



(a)



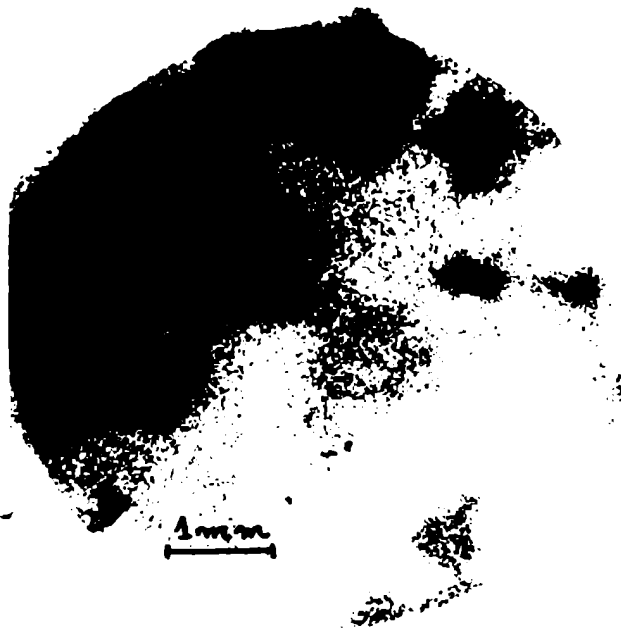
(b)



(c)



#1 FUKA 50



( a )



( b )



( c )

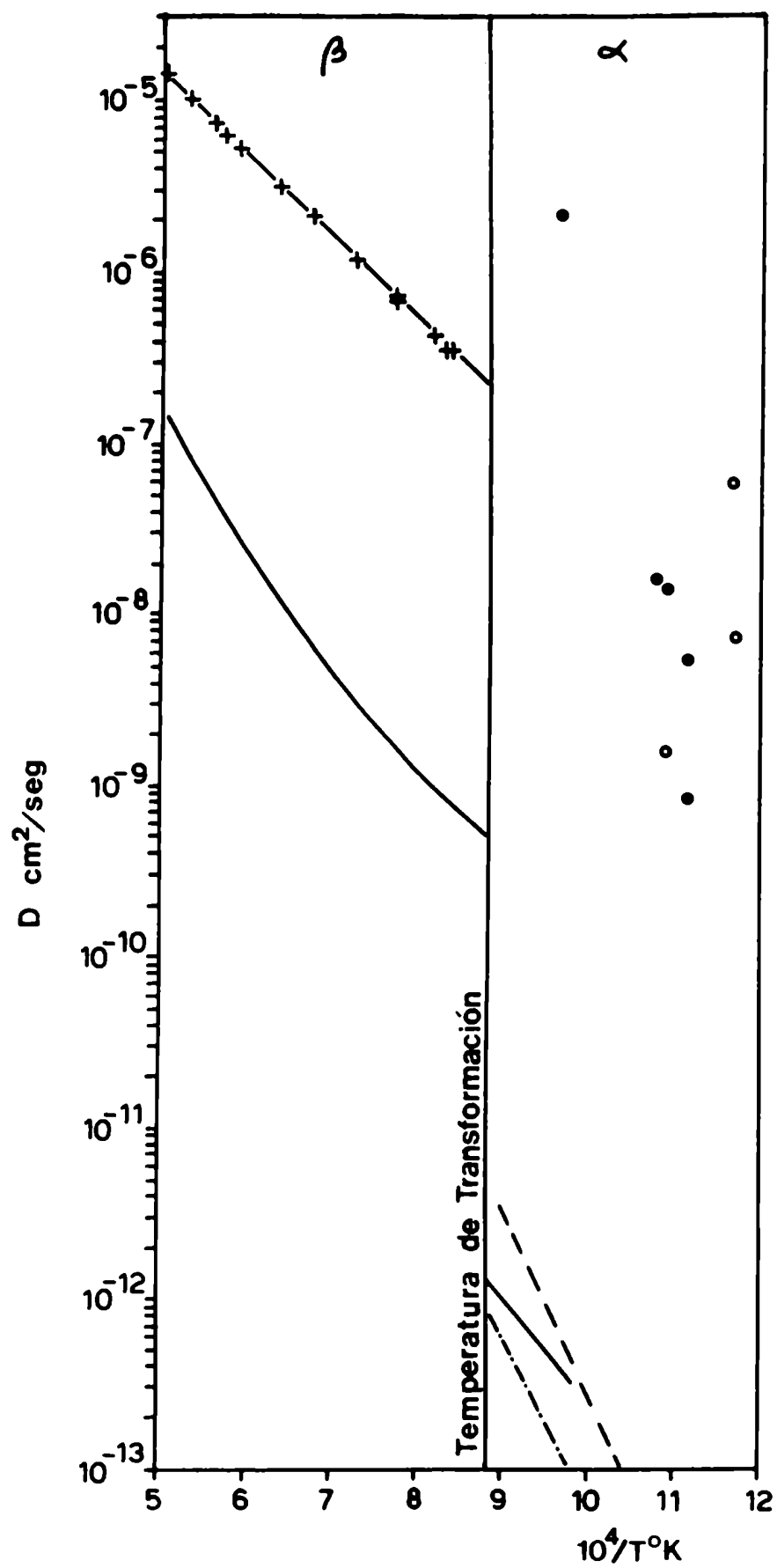
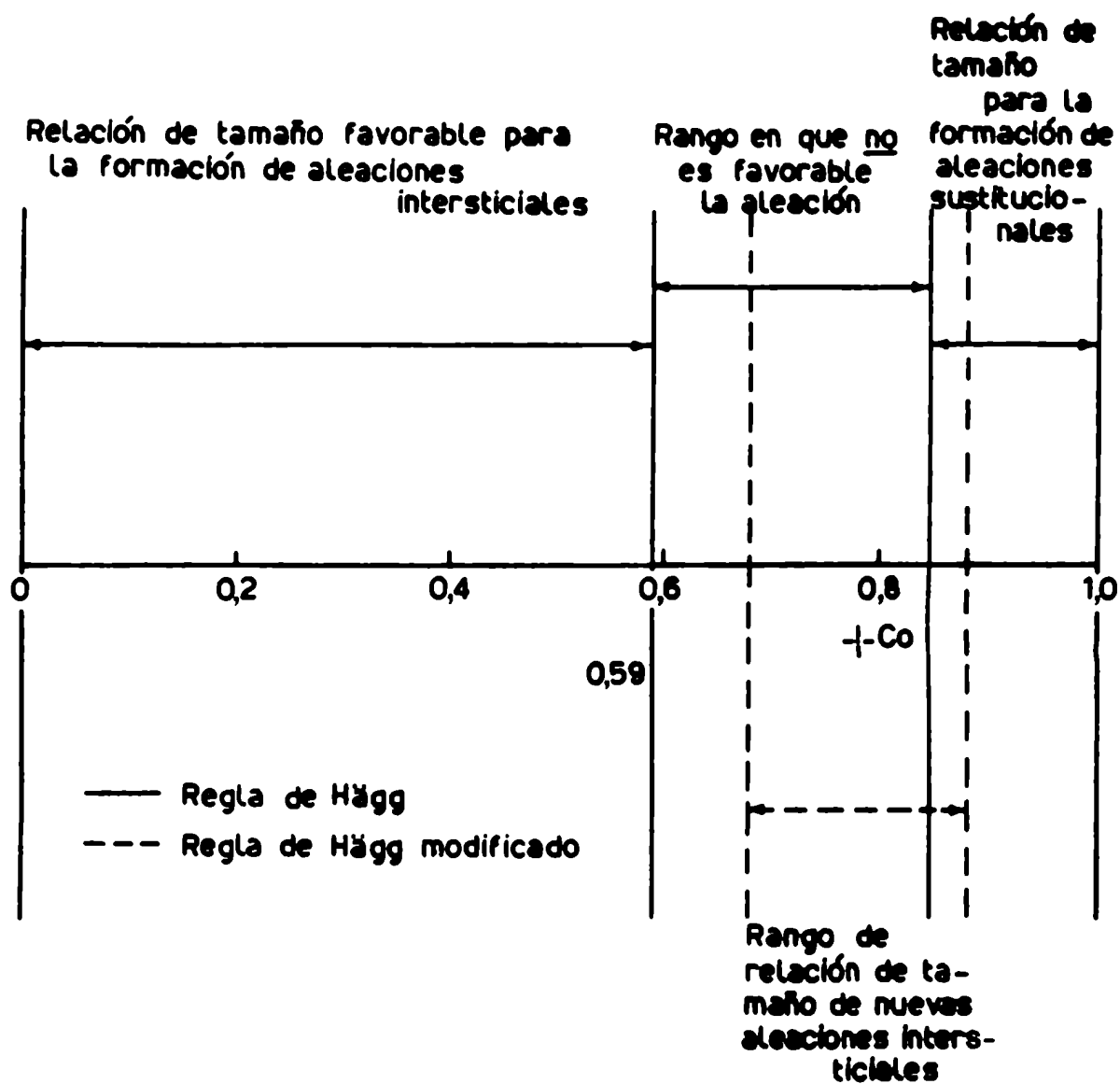


FIGURA 54



$$\text{Relación de tamaño} = \frac{\text{Diámetro atómico del soluto}}{\text{Diámetro atómico del solvente}}$$

FIGURA 55

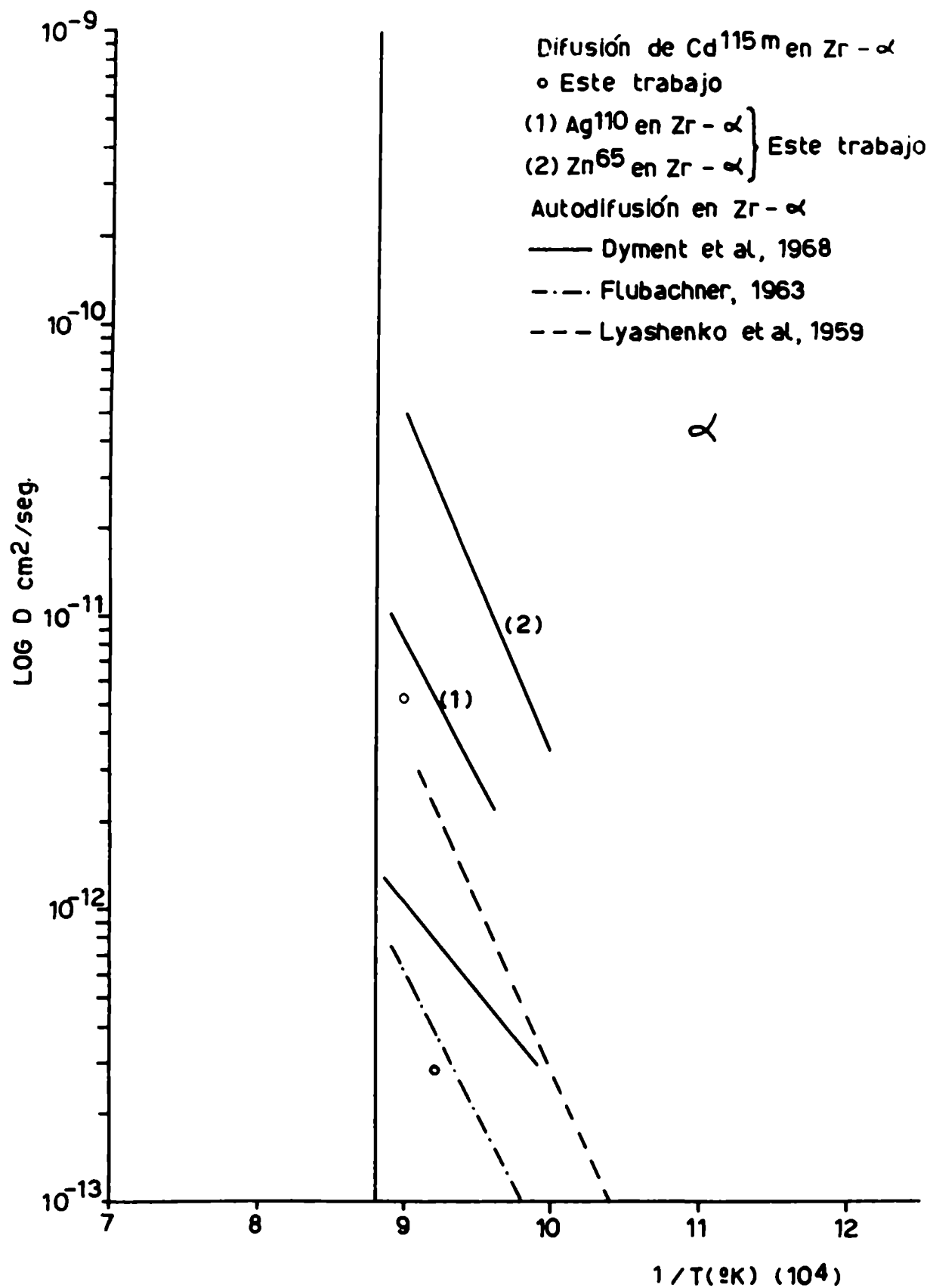


FIGURA 56

FIGURA correspondiente al CAPITULO V

Figura 57: Rango del factor de tamaño favorable para la formación de soluciones sólidas sustitucionales en Zr (Regla de Hume-Rothery: efecto de tamaños atómicos relativos del 15%).

Límites del rango favorable para la formación de soluciones sólidas sustitucionales: \_\_\_\_\_ en Zr- $\alpha$

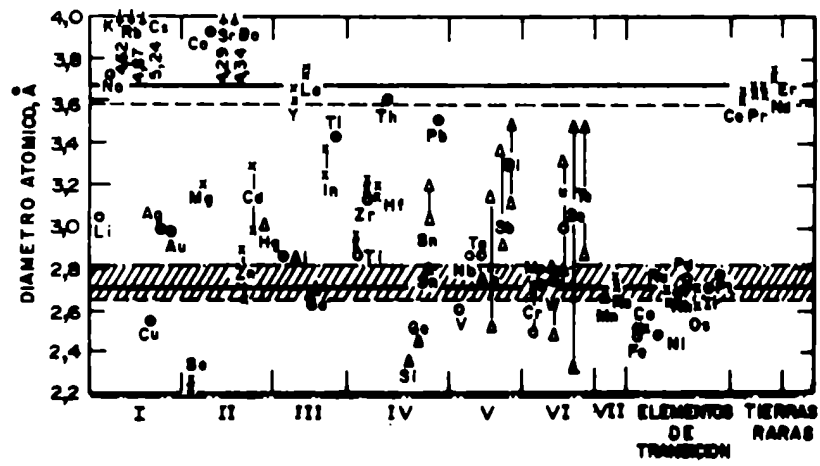
- - - en Zr- $\beta$

-.-.- Límites de la zona definida en el gráfico de Hagg por las nuevas soluciones intersticiales.

///// Superposición del rango favorable para la formación de soluciones sólidas sustitucionales y de la zona definida por las nuevas soluciones intersticiales.

- o bcc
- fcc
- $\Delta$  estructura compleja
- $\blacktriangle$  estructura de diamante
- x estructura hcp o tetragonal.





**FIGURA 57**